

**Ueber die Reaktionsprodukte
der Einwirkung von Aethylen
auf Caesium**

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

HANS MOLLET

AUS BALM B. MESSEN (SOLOTHURN)

BEGUTACHTET VON HERRN PROF. DR. KLAUS CLUSIUS

ZÜRICH 1952

BRUNNER & BODMER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Ueber die Reaktionsprodukte
der Einwirkung von Aethylen
auf Caesium**

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

HANS MOLLET

AUS BALM B. MESSEN (SOLOTHURN)

BEGUTACHTET VON HERRN PROF. DR. KLAUS CLUSIUS

ZÜRICH 1952

BRUNNER & BODMER

Meiner Mutter
und dem Andenken an meinen Vater

Meinem sehr verehrten Lehrer,

HERRN PROF. DR. K. CLUSIUS

danke ich für sein Wohlwollen und die ständige Förderung und grosszügige Leitung dieser von ihm angeregten Arbeit.

Ebenfalls möchte ich meinen Freunden, Herrn Dr. Ernst Schumacher und Herrn Peter Sack für ihre Unterstützung bei den Gasdichtemessungen danken.



INHALT

	Seite
A. EINLEITUNG	6
B. AUSGANGSMATERIALIEN	9
C. REAKTIONSDURCHFUEHRUNG, ALLGEMEINES	14
1. Glasapparatur	14
2. Metallapparatur	16
D. AUFARBEITUNG DER PRODUKTE	18
E. ANALYTISCHES	21
1. Gase	21
2. Flüssigkeiten	24
3. Feste Rückstände	26
F. VERSUCHE UND ERGEBNISSE	28
Versuche in der Glasapparatur	28
Reaktion von Cäsium mit CO_2	29
Reaktion zwischen Cäsium und Methyljodid	29
Druckversuche	37
Reaktionen zwischen Rubidium und Aethylen	47
G. ZUSAMMENFASSUNG	49

A. EINLEITUNG

Ueber organische Verbindungen des Cäsiums ist wenig bekannt. Der Grund liegt einmal im hohen Preis des Materials, zum andern in der enormen Reaktionsfähigkeit dieses Metalls, das sich nicht wie Natrium und Kalium mit einiger Vorsicht an der Luft handhaben lässt. Dieser Umstand macht das Arbeiten schwierig und verlangt eine besondere, unbedequate Technik für die Herstellung und Untersuchung solcher Substanzen, wobei alle Operationen im Vakuum oder wenigstens in einem indifferenten Schutzgas vorzunehmen sind. Die Untersuchungen über dieses Gebiet verdienen auch solange kein besonderes Interesse, als es sich um reine Analogiefälle zu den übrigen Alkalimetallen handelt.

Anders steht es mit einigen Beobachtungen über spezifische Eigenschaften des Cäsiums, die den leichteren Alkalien abgehen oder nur in sehr abgeschwächtem Masse zu eigen sind. Dazu gehört die Beobachtung von HILL und KISTIAKOWSKY ¹⁾, wonach Cäsium Aethylen bei Zimmertemperatur hydriert. Die Reaktion kommt nach kurzer Zeit infolge Bildung von CsH zum Stillstand. SCHMIDT ²⁾ fand, dass Cäsium als einziges Alkalimetall bei 200° die Aethylenhydrierung mit einer mittleren Aktivität katalysiert und längere Zeit unverändert wirkt.

Seine Aktivität ist praktisch die gleiche wie die der Elemente der Erdalkaligruppe, wogegen Natrium und Kalium inaktiv und Rubidium nur sehr schwach aktiv sind.

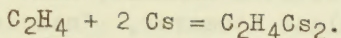
Im Jahre 1943 beschrieben HACKSPILL u. ROHMER ³⁾ eine eigenartige braungefärbte Verbindung, die durch Umsetzung von Cäsiummetall mit Aethylen entstanden war, ohne dass dabei Wasserstoff auftrat, und welcher sie ohne genaue Ermittlung der Stöchiometrie die Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cs}_2$ zuschrieben

1) D.G.HILL u. G.B.KISTIAKOWSKY, C. 1930 I, 2, 3524; J.Am. Chem. Soc. 52 (1930) 892.

2) O.SCHMIDT, Z.phys.Ch. 165, (1933) 209.

3) L.HACKSPILL u. R.ROHMER, Compt. rend. 217 (1934), 152.

gemäss der Umsetzung



Durch Einwirkung von Wasserdampf auf diese äusserst labile und reaktionsfähige Verbindung erhielten die Autoren Aethan und Wasserstoff, der aus überschüssigem Metall und Wasser entstand. Das Reaktionsprodukt war also nicht einheitlich.

Eine Metalladdition an Aethylen stellte nach den bisherigen Erfahrungen eine Merkwürdigkeit dar. Man kann zwar an die Doppelbindungen zahlreicher organischer Substanzen 2 Atome Alkalimetall anlagern, sodass gesättigte Verbindungen entstehen, die meist farbig sind. Die mehrkernigen aromatischen Verbindungen Diphenyl, Terphenyl, Naphtalin, Phenanthren, Anthracen addieren mehr oder weniger leicht Natrium oder Lithium.⁴⁾ Die Leichtigkeit der Anlagerung nimmt in der angegebenen Reihenfolge zu. Die ungesättigten Verbindungen, in denen eine Doppelbindung konjugiert zu einem aromatischen Kern vorhanden ist, wie Styrol, Propenylbenzol, Dihydronaphtalin, Diphenyläthylen, Triphenyläthylen, Tetraphenyläthylen lagern ebenfalls Alkalimetall an.

Aber durchaus nicht alle Doppelbindungen addieren Metall, wie besonders SCHLENK u. BERGMANN ⁵⁾ ausführlich auseinandersetzen. Ausschlaggebend für die Metalladdition ist das Vorhandensein aromatischer Reste am Kohlenstoffatom mit der Doppelbindung. Nach SCHLENK u. BERGMANN lautet die Regel: Je mehr Partialvalenz an einem Aethylenkohlenstoff vorhanden ist, desto geringer ist sein Aufnahmevermögen für Alkalimetall und umgekehrt. Auch bei einer aliphatischen Verbindung wurde Metalladdition beobachtet, beim 1-7-Dimethyl-4-methylen-heptadien-2-5

$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2=\text{CH} \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$$

Alle diese Metallverbindungen ergeben bei der Hydrolyse Dihydroderivate, was als Beweis für die Hydrierungstheorie von WILLSTAETTER ⁶⁾ betrachtet wird. Danach werden nicht Wasserstoff-, sondern Alkalimetallatome an das konjugierte System addiert, wobei die Metallverbindungen in der Folge eine Hydrolyse erleiden. Diese Theorie steht im Gegensatz

4) W. SCHLENK u. E. BERGMANN, A. 463, (1928) 83.

5) W. SCHLENK u. E. BERGMANN, A. 463, (1928), 32; A 479 (1930), 58.

6) R. WILLSTAETTER, F. SEITZ u. E. BUMM, Ber. 61 (1928), 872.

zu der früher verbreiteten Annahme, dass bei der Hydrierung mit Natriumamalgam atomarer, "nascierender" Wasserstoff angelagert wird, wie KEKULE, KOLBE und v.BAEYER meinten. Nach W. HUECKEL ⁷⁾ und anderen Autoren vermögen isolierte Doppelbindungen kein Alkalimetall zu addieren und werden auch nicht von Natriumamalgam hydriert.

Die von HACKSPILL und ROHMER beschriebene Additionsverbindung des Cäsiums an Aethylen widerspricht diesen empirischen Regeln. Cäsium scheint danach gegenüber den anderen Alkalimetallen eine Sonderstellung einzunehmen, die aber wohl eher quantitativer als qualitativer Art ist. Es zeigt zwei Eigenschaften, die bei allen Alkalimetallen ausgeprägt sind, im Extrem:

1. es hat mit 3,87 Volt die kleinste Ionisierungsspannung aller Elemente und ist das elektropositivste von ihnen, gibt also sehr leicht sein Valenzelektron ab.
2. es besitzt das enorme Atomvolumen von 70 ccm/g -Atom und dürfte somit auch hinsichtlich seiner Polarisierbarkeit an der Spitze aller Elemente stehen.

Die wenigen Beobachtungen von HACKSPILL liessen es interessant erscheinen, das Verhalten des Cäsiums zum Aethylen näher zu untersuchen. Es ist uns allerdings auch nicht gelungen, eine einheitliche Cs-Aethylenverbindung zu isolieren. Der Grund liegt vor allem darin, dass gar keine einheitliche Reaktion zwischen dem Gas und dem Metall stattfindet und neben Additionsreaktionen stets Polymerisationen einherlaufen. Die Möglichkeit, auf Lösungen von Cäsium in flüssigem Ammoniak Aethylen einwirken zu lassen, wurde ins Auge gefasst, aber in der vorliegenden Arbeit noch nicht untersucht.

7) W.HUECKEL, "Theoretische Grundlagen der organischen Chemie" Band I, p. 481 (5. Aufl.).

B. AUSGANGSMATERIALIEN

Cäsium

Wir haben für die Darstellung des Cäsiums die alte Methode der thermischen Zersetzung des Azides gewählt 8) und diese so verbessert, dass sie sich auch für grössere Mengen gefahrlos anwenden lässt. Als Ausgangsmaterial stand Cäsiumalaun zur Verfügung 9).

Azid wurde auf zwei Wegen dargestellt, wobei der erste mühsamer und zeitraubender ist, dafür aber ein reineres Produkt liefert. Man benützt dabei den Umstand, dass Cäsiumperchlorat im Wasser schwer löslich ist und durch Umkristallisieren sich von allen Verunreinigungen leicht befreien lässt, wenn von vornherein die anderen Alkalien fehlen.

1.) Die heiss gesättigte Lösung des Cs-Alauns wird mit der berechneten Menge BaCl_2 -Lösung gefällt und das BaSO_4 abfiltriert. Aus der eingeeengten Lösung von CsCl und AlCl_3 scheidet 60%-Perchlorsäure CsClO_4 ab, das mehrfach aus Wasser umkristallisiert wird. Durch Erhitzen mit 10 Gewichtsprozent reinem Mangandioxyd bis zu beginnender Rotglut im Porzellantiegel wird das Perchlorat ins Chlorid überführt. Durch Abrauchen mit Salpetersäure verwandelt man dieses in das Nitrat, aus dem man durch Schmelzen mit der 4-fachen Menge Oxalsäure das reinweisse Karbonat gewinnt. Zu dessen Lösung leitet man Stickstoffwasserstoffsäure, die aus einer gut durchmischten Lösung von Natriumazid in verdünnter Schwefelsäure durch vorsichtiges Erwärmen entwickelt wird. Sobald die CO_2 -Entwicklung aufhört, wird die Lösung in einer Platinschale bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und dann sich selbst überlassen. Das Präparat wird bei 80° getrocknet. Aus 100 g Alaun wurden so 24 g reinstes Azid erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 78%; der Rest

8) K.CLUSIUS u. R.SUHRMANN, Z. anorg. Ch. 152 (1926), 55.

9) K.CLUSIUS u. H.STERN, Helv., 33 (1950), 462.

verbleibt in der Mutterlauge.

2.) Für grössere Umsätze ist die Ausfällung des Aluminiums mit Ammoniak und nachfolgende Umwandlung des Cäsiumsulfates über das Hydroxyd und Karbonat in das Azid geeigneter.

130 g Alaun werden in 1,5 l siedendem Wasser gelöst und als Puffer 10 g Ammoniumchlorid in konz. Lösung zugegeben. Unter ständigem Rühren fügt man aus einer Bürette 12-prozentige Ammoniaklösung hinzu, bis zum Umschlag von Methylrot nach gelb. Es wird kurz aufgeköcht und dann langsam erkalten gelassen. Das Aluminiumhydroxyd wird abfiltriert, wobei es einen Teil der grossen Cäsiumionen adsorbiert. Der Niederschlag muss also nochmals in Salzsäure gelöst und die Fällungsoperation wiederholt werden. Das Aluminiumhydroxyd im Filter wird mit einer 20-prozentigen Lösung von Ammoniumchlorid, die mit Ammoniak auf Methylrot neutralisiert war, ausgewaschen. Die Filtrate dampft man ein und raucht die Ammonsalze ab. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, abfiltriert und zur Kristallisation gebracht. Das Sulfat löst man in heissem Wasser und bereitet eine Lösung von 48 g $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8 \text{ aq}$ in 200 ccm heissem Wasser, die man vom ausgeschiedenen Bariumkarbonat abfiltriert und noch heiss unter Rühren tropfenweise zur siedenden Cäsiumlösung zugibt, bis kein Bariumsulfat mehr ausfällt. Nach dem Abfiltrieren prüft man im Filtrat auf Abwesenheit von SO_4^{-2} -Ionen. Um endlich das Karbonat zu erhalten, leitet man aus einer Bombe Kohlendioxyd ein, wobei etwa noch vorhandenes Barium als Karbonat ausfällt und abfiltriert wird. Die Darstellung des Azides aus dem Karbonat geht auf die gleiche Art vor sich wie unter 1.) Aus 130 g Alaun wurden 30,8 g Azid erhalten, das jedoch etwas gelblich war. Die Ausbeute betrug etwa 77%.

Thermische Zersetzung der Azide.

SUHRMANN u. CLUSIUS verwendeten ein Quarzgefäss für die Zersetzung des Azides, um einen Austausch mit dem Alkaligehalt des Glases zu vermeiden. Das Gefäss wurde stark angegriffen und konnte nur einmal benützt werden. Wir gebrauchten eine Stahlretorte S, die sich als recht geeignet erwies (Fig. 1)

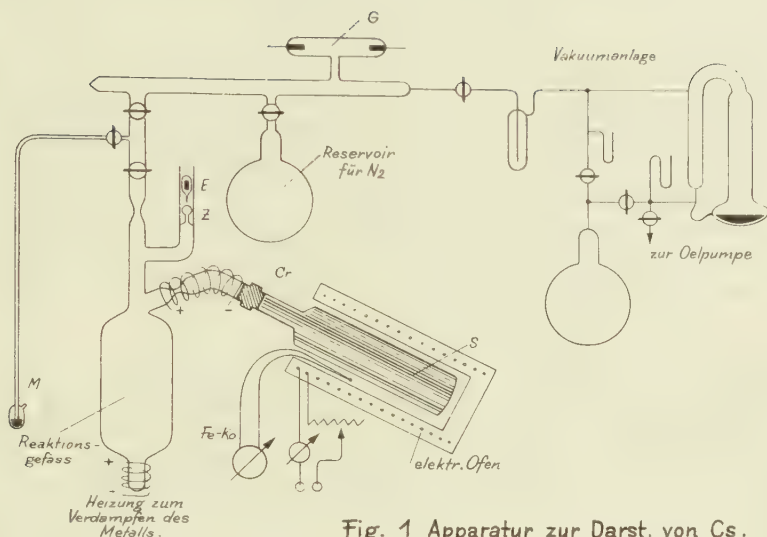


Fig. 1 Apparatur zur Darst. von Cs.

Es ist wichtig, die Zersetzung nicht bei vermindertem Druck, sondern bei Atmosphärendruck vor sich gehen zu lassen, damit weniger Salz- und Metallnebel entsteht. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Retorte nach dem Trocknen des Azides von vornherein mit Stickstoff zu füllen, wozu am bequemsten Gas von früheren Darstellungen dient. Sie ist am Ende mit einem Chromeisenring Cr hart verlötet, der sich mit Weichglas verschmelzen lässt. Nach dem Einwiegen des Azides in die Retorte wird diese an die Vakuumanlage angesetzt und ein elektrischer Ofen mit einem Eisen-Konstantan Thermoelement Fe-Ko darüber geschoben. Der Ofen wird auf etwa 200° aufgeheizt und der ganze Apparat einige Stunden zur vollkommenen Trocknung evakuiert, bis das Geissler-Rohr G keine Entladung mehr anzeigt. Nach vorsichtigem Aufheizen zeigt sich am Manometer M bei 340° die erste Stickstoffentwicklung. Von da an wird die Temperatur äusserst langsam erhöht. Bei 360° beginnt die eigentliche Zersetzung auf ruhige Weise. Die Verbindung zur Pumpe wird unterbrochen und der entwickelte Stickstoff durch das Manometer M abgeblasen. Nach beendeter Zersetzung kühlt man auf etwa 200° ab, evakuiert und lässt das Cäsium ruhig in

die Vorlage destillieren. Die Leitungen von der Retorte bis zur Vorlage werden elektrisch beheizt, damit das Metall dort nicht kondensiert.

Der Cäsium-Dampf ist intensiv grün-blau, das Metall dagegen goldgelb gefärbt. Auch nach wiederholter Destillation behält es diese Farbe. Wir destillierten stets das Metall unmittelbar in das Reaktionsgefäß. Die Zersetzungstemperaturen lagen zwischen 345° und 362° ; sie sind im Eisengefäß rund 40° niedriger als in Quarz. Im Verlaufe der Untersuchungen sind bei Ansätzen bis 20 g nie Explosionen eingetreten, sodass die Methode zur Cäsiumdarstellung durchaus empfohlen werden kann.

Rubidium

Als Ausgangsmaterial stand Rubidiumchlorid zur Verfügung. Dieses wurde über das Nitrat, Oxalat und Karbonat in Azid übergeführt. Die Zersetzung des Rubidiumazides gestaltete sich gleich wie die des Cäsiumazides. Die Zersetzungstemperatur betrug 348° . Das Aussehen des Metalls war silberweiss.

Aethylen

Das Aethylen wurde gewonnen durch Wasserabspaltung aus Aethylalkohol mit konz. Schwefelsäure, wobei ein Zusatz von Seesand erleichternd wirkte. (Fig. 2). In dem Gasentwicklungsapparat, der einen Kühler mit Gasentbindungsröhr enthielt, wurde eine Mischung von Alkohol und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Seesand auf 160° erhitzt und langsam Alkohol-Schwefelsäuregemisch zutropfen gelassen. Das Rohgas passierte zuerst eine auf -78° gehaltene Kühlfalle, in der Wasser, SO_2 und Aether entfernt wurden, dann je 2 Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure und Kalilauge, hierauf zur vollständigen Trocknung einen Turm mit KOH-Pillen, worauf es mit flüssiger Luft kondensiert wurde. Nach dieser Vorreinigung schloss sich eine fraktionierte Verdampfung an, wozu 3 U-Röhre und ein Manometer dienten. Das Gas wurde dabei mehrmals aus einem Bad von -150° langsam verdampft und bei -185° wieder kondensiert. Das so gereinigte Aethylen wurde in einen Vorratskolben überführt. Sein mit der Gaswaage bestimmtes Mol.-Gewicht betrug:

M = 28,050; theoretisch: 28,052.

Fig. 2 Darst. von C_2H_4

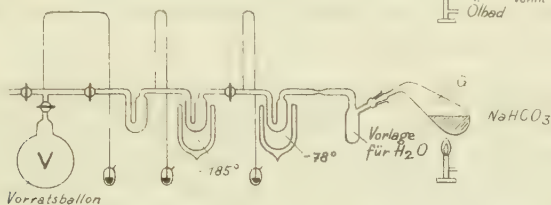
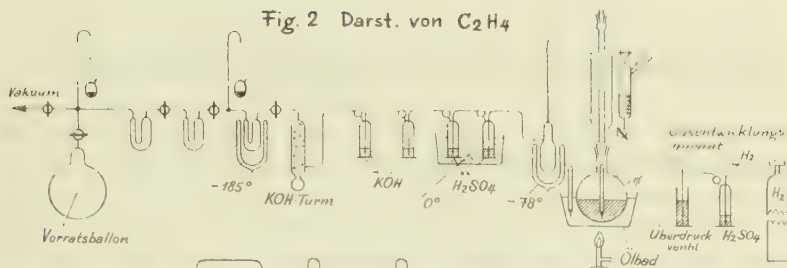


Fig. 3 Darst. von CO_2

Kohlendioxyd

In einem Glasrohr aus Hartglas G (Fig. 3), das an die Vakuumapparatur angeschlossen war, wurde $NaHCO_3$ thermisch zersetzt. Das entstehende CO_2 wurde zuerst durch eine auf -78° gekühlte Vorlage geleitet, in der alles Wasser zurückblieb, darauf mit flüssiger Luft ausgefroren. Zur Reinigung wurde es mehrmals in den Kühlfallen sublimiert und endlich in den Vorratskolben V entspannt.

Methyljodid

Käufliches CH_3J wurde über P_2O_5 getrocknet, dann mehrmals über P_2O_5 unter Zusatz von etwas Kupferpulver destilliert.

Hexan

Käufliches, reines Hexan, das mehrfach über Natrium destilliert und aufbewahrt worden war, wurde vor dem Versuch direkt vom Natrium in die Apparatur eindestilliert.

C. ALLGEMEINES UEBER DIE DURCHFUEHRUNG DER REAKTION

Es wurden Versuche sowohl bei vermindertem Druck wie auch bei Ueberdruck ausgeführt. Die ersteren liessen sich in einer vakuumdichten Glasapparatur durchführen, für die andern benötigte man eine Metallapparatur. Zuerst wurde immer aus dem Azid das Metall hergestellt, auf das man die einzelnen Gase einwirken liess.

1. Glasapparatur für Versuche bei vermindertem Druck.

Das Reaktionsgefäss bestand gewöhnlich aus einem weiten, am einen Ende in einen kleinen Ansatz auslaufenden Glasrohr von 100-300 ccm Inhalt (s. Fig. 1). Es war ferner durch einen Hahn verschliessbar, durch den Aethylen und andere Gase eingefüllt werden konnten. Alle Volumina waren gasvolumenometrisch ausgemessen, so dass durch Messung der Gasdrücke die Versuche quantitativ wurden. Um der Gefahr des Undichtwerdens von Hähnen auszuweichen, wurden Proben, die längere Zeit aufbewahrt werden sollten, durch Zerschlagsventile Z verschlossen (s. Fig. 1). Mit Hilfe eines Eisenbolzens E und eines Magneten konnten diese zertrümmert werden. Die Anzahl dieser Ventile richtete sich nach den Operationen, die mit einer Probe anzustellen waren. Das Cäsium wurde stets im Hochvakuum aus dem Azid-Zersetzungsrohr in die Glasapparatur eindestilliert und die Darstellungsapparatur darauf abgeschmolzen. Durch Auskondensieren in einem U-Rohr U (Fig. 4) entnahm man einem Vorratskolben das gewünschte Gas, dessen Menge man mit Hilfe des Manometers M dosieren konnte (alle Volumina waren bekannt) und kondensierte es von dort in das Reaktionsgefäss R. Um der Reaktion zwischen dem Metall und dem Gas eine möglichst grosse Oberfläche zur Verfügung zu stellen, wurde nach dem Eindestillieren das Reaktionsgefäss vorübergehend hinter dem Hahn abgeschnitten, das Metall geschmolzen und durch Schütteln möglichst gut im ganzen Rohr verteilt. Bei den Versuchen 2, 3 und 4 wurde es sogar durch eine Heizung am Ansatz verdampft und unter ständigem Evakuieren ein das

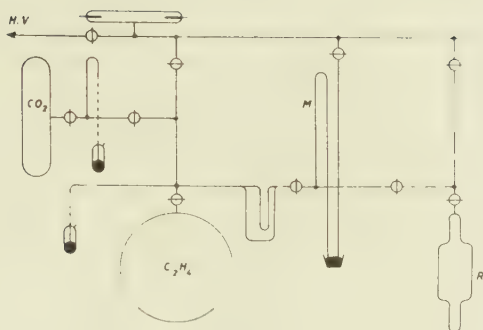


Fig. 4. Apparatur zur Einführung der Gase.

ganze Reaktionsrohr bedeckender Metallspiegel hergestellt. Der Umsatz des Metalls kann nach Bildung der ersten Deckschicht nur dadurch fortschreiten, dass diese das Aethylen auflöst und zum Metall durchdiffundieren lässt. Reagiert es an der Metalloberfläche unmessbar schnell ab, so erfolgt die Druckabnahme im wesentlichen nach der Gleichung

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{D \cdot O}{V \cdot x} \cdot p$$

wobei D der Diffusionskoeffizient, O die reagierende Oberfläche, V das verfügbare Volumen, x die Schichtdicke und p den Druck bedeuten. Letzterer nimmt bei der Reaktion dauernd ab, während x zunimmt. Ausserdem wird bei kugligen Oberflächen, die wegen der grossen Oberflächenspannung des Cäsiums ebene Flächen überwiegen, die Oberfläche nicht nur von Anfang an relativ klein sein, sondern bei fortschreitender Reaktion ständig abnehmen. Alle diese Ursachen wirken in derselben Richtung dahin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bald sehr kleine Werte annimmt, sodass man bei Zimmertemperatur zu Versuchszeiten in der Grössenordnung von Monaten und Jahren kommt. Wir haben tatsächlich derartige Versuche gemacht und z.B. Cs und Rb mit C_2H_4 bis zu 31 Monaten in Berührung gelassen, ehe das Produkt aufgearbeitet wurde.

Es stehen verschiedene Wege offen, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, von denen wir folgende benützten:

1. Man erwärmt gelegentlich das Gefäss über den Schmelzpunkt (29°) und versucht durch Schütteln neue Oberflächen herzustellen, sodass die Schichtdicke x wieder kleine Werte bekommt. Bei der grossen Oberflächenspannung des Metalls ist dieses Verfahren wenig wirksam, zumal die gebildeten Deckschichten hartnäckig an der flüssigen Oberfläche haften.
2. Man erwärmt das Reaktionssystem, um die Diffusionskonstante D zu vergrössern. Durch diese Massnahme wird jedoch die Dissoziation der Reaktionsprodukte begünstigt und die Polymerisationsreaktion beschleunigt.
3. Man arbeitet bei erhöhtem Druck; auch dann werden Polymerisationen begünstigt.

2. Metallapparatur für Versuche bei erhöhtem Druck.

Es wurde ein kleiner Druckapparat für Drucke bis zu 100 atm. gebaut, in dem das Azid direkt zersetzt werden konnte.

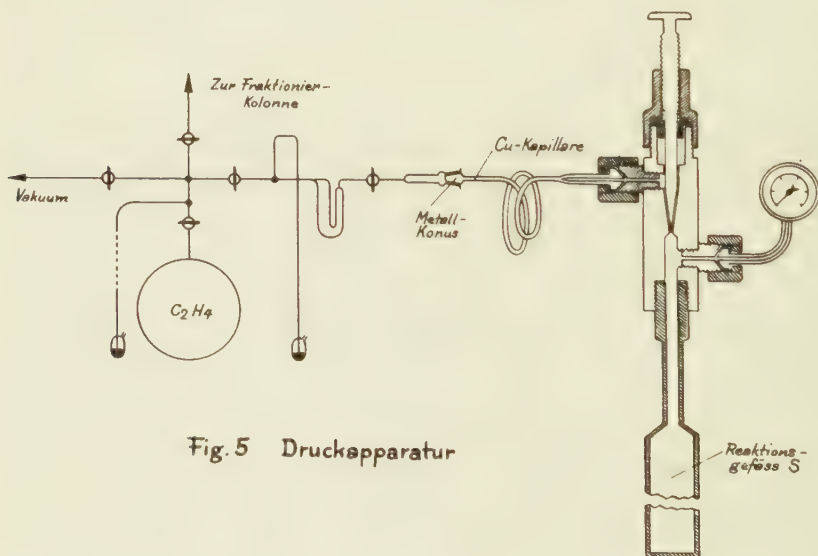


Fig. 5 Druckapparat

Das eigentliche Reaktionsgefäss (Fig. 5) ist eine Stahlretorte S von 37 ccm Inhalt. Sie kann nach der Fül-

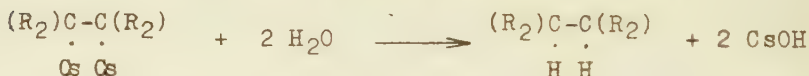
lung mit Azid mit dem Ventilgehäuse, das auch das Manometer und den Anschluss für die Gaszuführung trägt, vakuum- und druckdicht verschraubt werden. Als Packung des Ventils diente Graphit-Asbest, das mit einem hochviskosen Apiezonöl angeteigt wurde. Auf diese Weise vermochte der Apparat während Wochen ein Vakuum von weniger als 10^{-3} mm Hg zu halten und war doch dicht für Drucke bis zu 100 atm.¹⁰⁾ Er konnte mit Hilfe einer flexiblen Kupferspirale und einem Metallschliffkonus an die Glasapparatur angesetzt werden. Das Äthylen wurde durch Kühlung der Retorte mit flüssiger Luft einkondensiert und die Füllung durch Überschieben eines elektr. Ofens geheizt. Zwischen Ventilgehäuse und Retorte war eine wasserdurchflossene Bleirohrschlange zur Kühlung angebracht.

10) Der Apparat wurde in der Werkstatt des Institutes von den Herren Gerber und Spalinger gebaut.

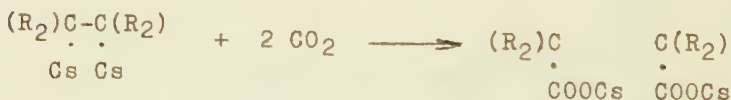
D. AUFARBEITUNG DER PRODUKTE

Zur Aufklärung der Natur der Cäsium-Aethylenverbindung kommen vor allem folgende Möglichkeiten in Frage:

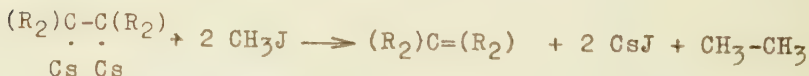
- a) Durch Prüfung der Restgase auf Wasserstoff kann entschieden werden, ob eine Addition oder eine Substitution erfolgt ist. Weiter muss untersucht werden, ob das Aethylen sich verändert hat, ob also cäsiumfreie Reaktionsprodukte auftreten.
- b) Wasser, Alkohole und alle OH-Gruppen tragenden Verbindungen zersetzen die alkaliorganischen Verbindungen, sodass an Stelle des Metalls Wasserstoff tritt:



- c) Einwirkung von Kohlendioxyd sollte eventuell zu dicarbonsauren Salzen führen:



- d) Jodmethyl bildet bei alkaliorganischen Verbindungen mit den Metallatomen in 1, 2-Stellung den ungesättigten Kohlenwasserstoff zurück: 11)



Durchführung

Zu a). Die Prüfung auf Wasserstoff im Gemisch der Restgase geschieht einfach durch Kondensation mit flüssigem Stickstoff. Ausser Wasserstoff müssen alle bei der Reaktion auf-

11) W. SCHLENK u. E. BERGMANN, A. 463 (1928) 5.

tretenden Gase bei -195° praktisch kondensierbar sein, mit Ausnahme von Methan, das bei dieser Temperatur noch einen Dampfdruck von 12 mm hat. Zur qualitativen Unterscheidung von Methan und Wasserstoff kann man auch das verschiedene Verhalten bei der Adsorption an Kohle, ferner die verschiedenen Entladungsfarben im Geisslerrohr beobachten.

Zu b). Die Umsetzung der Reaktionsprodukte mit Wasser oder Alkoholen muss äusserst vorsichtig ausgeführt werden, da diese alkaliorganischen Verbindungen mit Wasser sehr heftig reagieren. Für eine harmlosere Zersetzung eignet sich am besten Butanol.

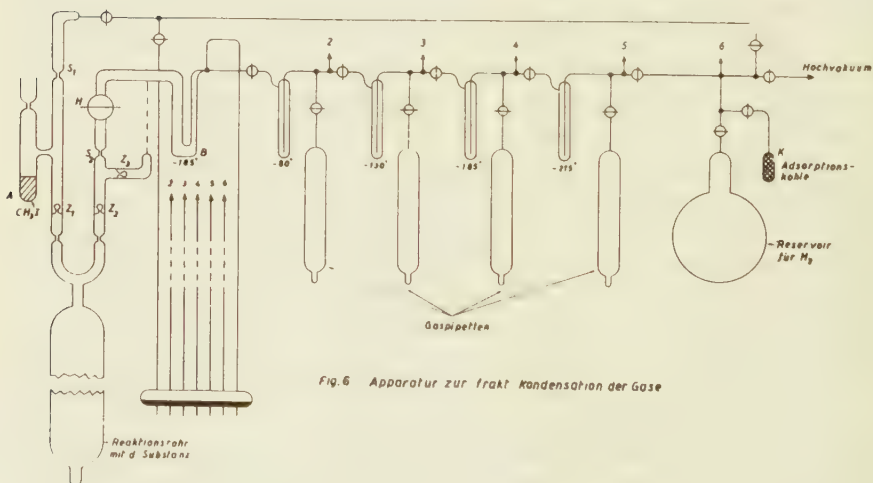
Die Reaktion mit Wasser wurde so geleitet, dass das Reaktionsprodukt zunächst nicht direkt mit flüssigem Wasser in Berührung kam, sondern nur mit dem Wasserdampf abreagieren konnte. Vor der Umsetzung wurde an das Reaktionsrohr nach dem Hahn eine lange Kapillare angesetzt, welche man evakuierte und am Ende zuschmolz. Jetzt stellte man das Ganze vertikal, die Kapillare nach unten, eintauchend in eine Schale mit ausgekochtem Wasser. Wenn man nun die Kapillare vorsichtig unter Wasser aufbrach, so stieg dieses bis zum Hahn auf, ohne dass auch nur Spuren von Luft Zutreten konnten. Durch vorsichtiges Drehen des Hahnes liess man etwas Wasser in das vertikal stehende Reaktionsrohr eintreten und beobachtete die Reaktion des Wasserdampfes. So kam das Wasser nicht in direkte Berührung mit dem Reaktionsprodukt. Je nach der Heftigkeit der Reaktion konnte man nun mehr oder weniger Wasser eintreten lassen. In dem Masse, wie die dem Wasser zunächst gelegenen Stellen der Verbindung abreagierten, wurde das Rohr immer mehr geneigt, bis es endlich horizontal lag. Es musste verhindert werden, dass Cäsium, das sich bei der Reaktion von der Wand ablöste, in das flüssige Wasser hinunterfallen konnte.

Zu c). Die Einwirkung von Kohlendioxyd ging so vor sich, dass dem CO_2 -Vorratskolben die gewünschte Menge CO_2 durch Auskondensieren in einem U-Rohr entnommen und dieses dann in das Reaktionsgefäss entspannt wurde.

Zu d). Um Methyljodid oder eine andere Flüssigkeit in das die reaktionsfähige Cäsiumverbindung enthaltende Reaktionsgefäss zu bringen, wurde an diesem nach dem Zerschlage-Ventil Z_1 ein Ansatz A (Fig. 6) im Winkel von 45° angebracht. (Um ein Undichtwerden von Hähnen durch Einwirkung

von Methyljodid auf das Hahnfett zu vermeiden, war die ganze Anordnung hahnlos gestaltet; nur zum Auslassen der Gase, welche mit den Reaktionsprodukten und dem Methyljodid kurzzeitig in Berührung kamen, diente ein Hahn). In diesen füllte oder destillierte man das Reagens und schmolz ihn oben zu, wobei mit Hilfe einer eingeführten Kapillare bis zum letzten Moment Luft durchgesogen wurde, damit kein elementares Jod abgeschieden werden konnte. Darauf fror man das Methyljodid ein, evakuierte und schmolz bei S_1 zu.

Bevor das Methyljodid mit dem Reaktionsprodukt in Kontakt gebracht wurde, mussten die Restgase entfernt werden, was mit Hilfe des Hahnes H nach Zerschlagen des Ventils Z_2 geschah. Nach Entnahme der Restgase wurde alles evakuiert, bei S_2 zugeschmolzen und dann Ventil Z_1 geöffnet. Die bei der Reaktion mit Methyljodid entstandenen Gase liess man durch Z_3 austreten, nachdem die dazugehörige Leitung mit der Vakuumapparatur verschmolzen worden war.



E. ANALYTISCHES

1. Gase

Trennung der Gase

Es zeigte sich, dass meistens Gemische von Gasen auftreten. Diese wurden auf folgende Arten getrennt:

- a) Nach der Methode der fraktionierten Kondensation, wie sie STOCK ¹²⁾ in seinen berühmten Arbeiten zur Trennung der Silane benützt hat. Die verflüssigte Gas Mischung wird langsam erwärmt und die Gase werden nacheinander durch immer tiefer gekühlte Vorlagen langsam durchstreichen gelassen. Bei passender Wahl der Temperatur der einzelnen Vorlagen und des Destillationsdruckes gelangen dort praktisch reine Gase zur Kondensation, die volumetrisch gemessen und auf Dichte, Dampfdruck etc. untersucht werden. Figur 6 gibt die Anordnung wieder, wie sie für die Trennung eines Gemisches von H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 und C_2H_2 verwendet wurde.

Verlauf der Trennung

Die mit flüssiger Luft kondensierbaren Gase wurden zuerst in B kondensiert und die Vorlagen auf die angegebenen Temperaturen gebracht. Die Temperatur von -215° erreichte man durch starkes Abpumpen von flüssigem Stickstoff mit einer rotierenden Ölpumpe in einem Dewargefäß, das mit einer Leidener Kappe verschlossen war. Nach Zertrümmern des Zerschlagventils erhöhte man die Temperatur bei B durch Absenken der flüss. Luft ganz langsam, wobei der Destillationsdruck nicht über 12 mm Hg steigen durfte. Wasserstoff wurde bei K mit flüssiger Luft an Aktivkohle adsorbiert und hierauf in ein Reservoir entspannt. Bei genügend lang-

12) A. STOCK u. C. SOMIESKI, Ber. 54 (1921), 740; vergl. auch E. BERL u. W. FORST, Z. anal. Chem. 98 (1934) 305.

sam geführter Destillation (Dauer 7 Stunden) konnten so in den einzelnen Vorlagen ziemlich reine Gase aufgefangen werden, wobei allerdings C_2H_4 und C_2H_6 eine Fraktion bildeten und nachträglich chemisch durch Absorption des Aethylens mit Schwefelsäure getrennt werden mussten. Die einzelnen Fraktionen wurden anschliessend noch durch wiederholte fraktionierte Verdampfung und Kondensation aus U-Rohren gereinigt.

b) Durch fraktionierte Destillation in einer Fraktionierkolonne.

An Stelle der für die Gasdestillationen sonst verwendeten Fraktionierkolonnen benutzten wir ein einfacheres, für unsere Zwecke aber genügend leistungsfähiges Modell nach CLUSIUS ¹³⁾ (Fig. 7).

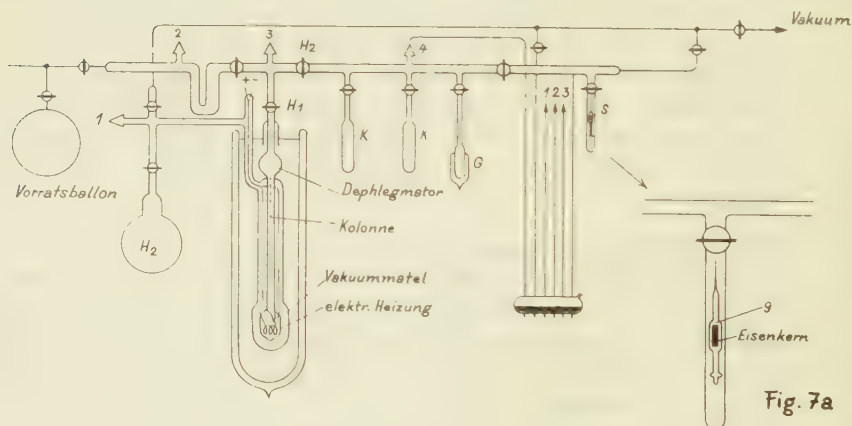


Fig. 7 Apparat zur Trennung der Gase.

- 13) K. CLUSIUS u. L. RICCOBONI, Z.physik. Chem. Abt. B 38 (1937) 81.
 K. CLUSIUS u. L. STAVELEY, Z. " " " B 49 (1941) 1.
 K. CLUSIUS u. W. SCHANZER, Z. " " " A 192 (1943) 273.
 K. CLUSIUS u. G. WOLF, Z. Naturforschg. 2a (1947) 495.

Die Kolonne, die in der Blase etwa 5 cm rasst, taucht während der Destillation in ein Dewargefäß, welches das der gewünschten Dephlegmatortemperatur entsprechende Kältemittel enthält. In der eigentlichen Kolonne befindet sich eine Spirale aus Chrom-Nickeldraht, die direkt über der Blase beginnt und beim Dephlegmator endet. Die Blase wird mit einer Heizschnecke aus Platin-Iridium-Draht beheizt, die unmittelbar im Kondensat liegt. Zur Isolierung sind Blase und Kolonne von einem Vakuummantel umgeben, der unterhalb des Dephlegmators endet. Beim Einkondensieren der Gase werden einige Millimeter Wasserstoff in den Mantel gefüllt, der darauf während der Dauer der Destillation wieder evakuiert wird. Die Entnahmegeschwindigkeit regelt man mit den Hähnen H_1 , H_2 und den Manometern 3, 4. Das rektifizierte Gas wird bei K ausgefroren und dann auf Dichte, Tripelpunkt etc. untersucht. Gegebenenfalls wird das Verfahren nach Abtrennung eines Vor- und Nachlaufs mit der Mittelfraktion wiederholt. Die einzelnen Fraktionen lassen sich an Hand des Druckverlaufs in der Kolonne erkennen. Es wird der Zeit/Druckverlauf notiert.

c) Trennung der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Absorption.

Bei Gemischen von gesättigten mit ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen bestimmte man zuerst das mittlere Mol - Gewicht, entfernte den ungesättigten Anteil chemisch und ermittelte das Mol-Gewicht des gesättigten Restgases. Durch Messung der Druckabnahme bei der Absorption erhielt man so für ein Gemisch von 2 Gasen beide Mol-Gewichte.

Aethylen wurde mit konzentrierter Schwefelsäure, die etwa 0,5% Silbersulfat enthielt, absorbiert, Acetylen mit einer Lösung von 20 Gewichtsteilen Quecksilber-II-cyanid in 100 Gewichtsteilen 2n-Natronlauge.

Die höheren Olefine liessen sich mit 87%iger Schwefelsäure entfernen.

Gasanalyse

a) Gasdichtebestimmungen

Die nach den angegebenen Methoden getrennten und gereinigten Gase wurden vorwiegend durch Bestimmung ihrer Dichte in einer Präzisionsschwebewaage analysiert. Ueber deren Aufbau und Einzelheiten der Messanordnung wurde bereits berichtet ¹⁴⁾. Da die verfügbaren Gas-mengen oft klein waren, wurde noch eine zweite nach dem gleichen Prinzip von Herrn Sack gebaute Schwebewaage von kleineren Dimensionen benutzt, welche nur etwa 2 bis 3 ccm Gas brauchte. Alle Proben wurden erst nach sorgfältiger Reinigung der Dichtemessung unterworfen. Gase, die mit flüssigen Absorptionsmitteln behandelt und dann getrocknet worden waren, wurden aus möglichst tief gekühlten Pipetten entnommen.

b) Schmelzpunktsmessung

Der Beginn des Schmelzens von kleinen Gasmengen bei tiefen Temperaturen wurde nach einem von A. STOCK ¹⁵⁾ angegebenen Kunstgriff festgestellt, wobei etwas Gas in einem Ansatz der Gasleitung ausgefroren und ein Glaskörper g mit Eisenkern (Fig. 7a) mit Hilfe eines Magneten auf die feste Substanz aufgesetzt wurde, so dass er beim Schmelzen derselben herunterfiel.

c) Tripelpunktsbestimmung

Zur Bestimmung des Tripelpunktsdruckes wird das Gas in einem dewarartigen Glaskölbchen G (Fig. 7) mit evakuiertem Mantel, das mit einem Manometer in Verbindung steht, einkondensiert. Das Kältebad wird langsam abgesenkt und der Druckanstieg beobachtet. Beim Tripelpunkt bleibt der Druck stehen, was je nach der Reinheit des Gases mehr oder weniger scharf ausgeprägt ist.

2. Flüssigkeiten

Trennung

Die Trennung eines Gemisches von flüssigen Kohlenwas-

14) E. SCHUMACHER, H. MOLLET & K. CLUSIUS, Helv. 33 (1950) 2117; Chimia 4 (1950) 143.

15) A. STOCK, Ber. 59 (1917) 156.

serstoffen, wie es bei den später beschriebenen Druckversuchen anfiel, wird am besten nach der Methode der fraktionierten Destillation vorgenommen. Eine vorgängig ausgeführte Siedeanalyse gab den Hinweis auf das einzuschlagende Verfahren. Die Trennung wurde in einer kleinen Füllkörperkolonne durchgeführt, deren Höhe wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen (ca. 15 ccm) nur 30 cm betragen durfte. Sie war beschickt mit kleinen Spiralen aus Chromnickelstahl von 1 mm Durchmesser und 2 mm Höhe, und ergab bei einer Testdestillation mit Benzol und Tetrachlorkohlenstoff 13 ideale Böden. Um das Wärmegleichgewicht in der Kolonne nicht zu stören, war sie von einem versilberten Vakuummantel umgeben. Massgebend für die Güte der Trennung ist ein genügend grosses Rücklaufverhältnis, was eine möglichst empfindliche Temperaturregelung der elektrischen Blasenheizung bedingt. Zur Einstellung des Gleichgewichtes wurde die Kolonne jeweils mindestens eine Stunde bei totalem Rückfluss betrieben. Der Rücklauf liess sich durch Regulierung der Ölbadtemperatur und durch einen Hahn mit feiner Bohrung bei der Entnahmestelle einstellen und war immer grösser als 1:10.

Analyse

Zum Nachweis der einzelnen Kohlenwasserstoffe wurden folgende Bestimmungen gemacht:

a) Dampfdichte

Die Molekulargewichte der flüssigen Kohlenwasserstoffe wurden alle nach der Methode von VICTOR MEYER bestimmt. Die Substanzen wurden in kleinen Glaskügelchen eingewogen, die man nach dem Einwurf in die Apparatur mit einer geeigneten Vorrichtung zerbrach. Die Testbestimmung mit Hexan ergab eine Abweichung von $\pm 4\%$.

b) Dampfdrucke

Die Dampfdrucke wurden manometrisch statisch gemessen.

c) Siedepunkte

Die Siedepunkte wurden bestimmt entweder mittels der Kapillarenmethode oder nach der Methode von SMITH u. MENZIES 16).

16) A. SMITH u. A.W.C. MENZIES, Z. phys. Ch. 75 (1911), 494.

d) Chemische Proben auf Doppelbindungen und auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

Zum raschen Nachweis von Doppelbindungen diente die BAEYER'sche Permanganatmethode. Ihre quantitative Bestimmung erfolgte durch Mikrohydrierung in Eisessig (Katalysator: Platinoxid), oder durch Ermittlung der Jodzahl. Zur Prüfung auf Aromaten wurde zuerst das Gemisch hydriert, um die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in gesättigte überzuführen und dann das Verhalten gegen konz. Schwefelsäure oder Nitriersäure untersucht.

e) Brechungsindex

Aus allen diesen Untersuchungen und Bestimmungen konnten durch Vergleich mit tabellierten Werten und Angaben der Kohlenwasserstoffe die unbekannten Substanzen identifiziert werden ¹⁷⁾.

3. Feste Reaktionsrückstände und Lösungen

Als feste oder gelöste Rückstände blieben nach Behandlung der Cäsium-Aethylen-Reaktionsprodukte mit Wasser, Methyljodid etc. vor allem die betr. Cäsiumsalze zurück; daneben auch Kohlenstoff und geringe Mengen von höhermolekularen festen Reaktionsprodukten, die nicht näher identifiziert werden konnten, sowie Eisenrückstände, die dem durch die Operationen etwas angegriffenen Druckapparat entstammten.

Die Bestimmung der Cäsiumrückstände erfolgte wie nachfolgend beschrieben; Kohlenstoff wurde nach Verbrennung mit CuO als CO₂ nachgewiesen.

Ermittlung des Cäsiumansatzes

Die in die Reaktionsgefäße eindestillierte Metallmenge wurde zur Kontrolle auf 2 Arten bestimmt:

- 1) Bestimmung der Cäsiumrückstände im Zersetzungsapparat und in den Leitungen nach der Zersetzung des Azides. Dazu wurden nach dem Eindestillieren des Metalls in das Reaktionsgefäß und Abschmelzen desselben die Lei-

- 17) G. EGLOFF, Physical constants of hydrocarbons, Am. Chem. Soc. monograph. Series 78.
Ind eng. chemistry 39 (1947) 518-550.

tungen, durch welche das Metall aus dem Zersetzungsrohr in das Reaktionsgefäß gelangt war, und die Zersetzungsretorte zuerst mit Butanol, und darauf mit Butanol/Wasser ausgespült. Diese Lösung wurde mehrmals mit Salzsäure zur Trockene eingedampft, um das Chlorid zu erhalten und den Alkohol zu entfernen. Mit einem Röhrenpotentiometer führte man eine argentometrische Bestimmung des Chlorides aus. Die Differenz zwischen der als Azid eingefüllten Cäsiummenge und diesen Rückständen ergab den Ansatz an Metall.

- 2) Zur Kontrolle wurde nach Aufarbeitung der Reaktionsprodukte das Metall im Reaktionsgefäß bestimmt. In den Versuchen, in denen das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt wurde, lag es als Hydroxyd vor und wurde wie oben mit HCl in das Chlorid übergeführt, welches sich wieder potentiometrisch mit AgNO_3 titrieren liess. In Versuch 2 lag das Metall grösstenteils als Jodid vor und wurde an einer Silberelektrode potentiometrisch mit AgNO_3 bestimmt. Das neben dem Jodid noch vorliegende Hydroxyd wurde direkt mit HCl titriert. Zur Kontrolle führte man alles in das Chlorid über und bestimmte dieses gravimetrisch.

F. VERSUCHE UND ERGEBNISSE

1. Orientierender Versuch in der Glasapparatur

Versuchsbeschreibung

Das Metall wurde aus dem Azid dargestellt und in das Reaktionsgefäß eindestilliert. Nach dem Einkondensieren des Aethylens trat sofort die Reaktion ein, indem die Metalloberfläche grauweiss anlief. Nach 2 Tagen war die ganze Oberfläche grau, nach 10 Tagen hatte sie eine rotbraune Farbe, die sich nicht mehr veränderte.

Die Untersuchung des rotbraunen Reaktionsproduktes erfolgte nach 4 Monaten. Nach Entnahme der Restgase wurde CO_2 eingefüllt. Beim Einstromen des Gases trat augenblicklich eine Reaktion ein, erkennbar an einer starken Erwärmung. Unter Umständen reagierte allein schon das Cäsium mit CO_2 . In einem speziellen Versuch wurde diese Frage untersucht.

Zusammenfassung und Ergebnis

Angesetzt am 24.4.48	Aufgearbeitet am 23.8.48	Einwirkungsdauer 4 Monate
Ansatz:	11,1 m-g-Atom Cs;	12,8 m-Mol C_2H_4 Anfangsdruck = 660 mm
Nach 4 Monaten bei Zimmertemperatur:	<u>Restgas:</u> Enddruck = 115 mm Mol.Gew. = 34,53 Analyse: <u>16% Butan</u> <u>84% Aethan</u> d.h. Polymerisation, Restgasmenge = 3,3 m-Mol C_2H_4 (umgerechnet auf C_2H_4) daraus Umsatz C_2H_4 = 9,5 m-Mol (=12,8-3,3)	

Der Versuch zeigt also, dass Cäsium mit Aethylen unter Bildung eines braunen Körpers reagiert, wobei das Restgas hydriert und polymerisiert wird.

Reaktion von Cäsium mit Kohlendioxyd.

Im Versuch 1 war beobachtet worden, dass beim Einfüllen von Kohlendioxyd in das Reaktionsgefäß sofort eine Reaktion eintrat, die sich möglicherweise zwischen dem Gas und Cäsium abspielte. Es wurden daher in einem Extraversuche nur diese beiden Komponenten zur Reaktion gebracht.

Beim Einlassen des Kohlendioxyds in das mit dem Metall beschickte Reaktionsgefäß trat sofort Schwarzfärbung des blanken Metalls ein, ferner eine so erhebliche Wärmeentwicklung, dass das Metall schmolz und von den Wänden herabfloss. Die Reaktion kam nach kurzer Zeit zum Stillstand. Auch nach Erwärmen auf 80° und wieder Abkühlen trat keine Abnahme des Druckes mehr ein. Die Metalloberfläche war schwarzblau angelaufen.

Um bei diesem Versuch auch Spuren von Sauerstoff, die eventuell im Gas enthalten sein konnten, auszuschalten, wurde nochmals ein Ansatz gemacht, bei dem 2 Gefässe mit Cäsium hintereinander geschaltet waren. Das Gas wurde zunächst in das erste Gefäß gefüllt, worauf das nunmehr sicher sauerstofffreie Gas in das zweite Reaktionsgefäß gelangte. Wieder trat sofort Reaktion ein, die nach kurzer Zeit zum Stillstand kam. Die ganze Metalloberfläche war wie beim ersten Male schwarzblau angelaufen. Das Restgas erwies sich bei -185° als nicht ganz kondensierbar, konnte aber wegen seiner geringen Menge nicht analysiert werden. Bei der Zersetzung mit Wasserdampf löste sich das feste Reaktionsprodukt ohne Rückstände auf. Die wässrige Lösung war gelblich und wirkte schwach reduzierend. Eine nähere Untersuchung musste zurückgestellt werden.

2. Versuch in der Glasapparatur

Die Beschickung des an Stelle eines Hahnes mit 3 Zerschlageventilen ausgerüsteten Reaktionsgefäßes (Fig. 6) mit Cs und C_2H_4 und der Reaktionsverlauf waren gleich wie im 1. Versuch. Das Reaktionsgefäß wurde dann während 4 Wochen im elektrischen Ofen auf $40 - 50^{\circ}$ erwärmt.

Nach 31 Monaten wurden nach Entnahme der Restgase ca. 3 ccm reines Methyljodid eingefüllt. Sofort begann sich das rotbraune Reaktionsprodukt aufzuhellen, ohne sich dabei zu erwärmen. Es färbte sich rosarot, stellenweise sogar weiss.

Zur Beschleunigung der Reaktion wurde das Rohr im elektrischen Ofen auf 40° erwärmt. Nach 5 Monaten hatte sich fast das ganze Produkt in eine weisse Verbindung verwandelt. Nun wurden die entstandenen Gase und das überschüssige Methyljodid wegekondensiert und durch fraktionierte Kondensation getrennt. Abschliessend brachte man das zurückbleibende weisse Produkt mit Wasser zur Reaktion. Es bröckelte von den Wänden, ohne dass sonst eine Reaktion zu erkennen gewesen wäre und löste sich binnen 3 Tagen klar im Wasser, bis auf einen schwarzen, auf der Lösung schwimmenden Rückstand. Die Reaktionsgase wurden wieder einer fraktionierten Kondensation unterworfen. In der wässrigen Lösung erfolgte die Bestimmung des CsJ und CsOH. Falls eine Anlagerung des Metalls an das Aethylen stattgefunden hatte, musste die Reaktion des Adduktes mit Methyljodid wieder zum Aethylen zurückführen:



In einer Nebenreaktion des Methyljodids mit unverbrauchtem Cäsium konnte sich zusätzlich Aethan bilden.

Zusammenfassung und Ergebnis

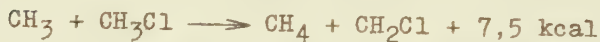
Angesetzt am 1.5.48	Aufgearbeitet am 1.12.50	Einwirkungsdauer 31 Monate
Ansatz:	15,3 m-g-Atom Cs;	10,1 m-Mol C ₂ H ₄ Anfangsdruck = 470mm
Nach 31 Monaten, davon 1 Monat bei 40-50°:	<u>Restgas</u> : Enddruck = 212 mm Mol-Gew. = 30,69 Analyse: <u>97,7% Aethan</u> <u>2,3% Butan</u> schwache Polymerisation Restgasmenge = 5,7 m-Mol C ₂ H ₄ (umgerechnet auf C ₂ H ₄). daraus Umsatz C ₂ H ₄ = 4,4 m-Mol (= 10,1-5,7)	

Nach Einwirkung von CH_3J auf das feste Reaktionsprodukt während 5 Mon. bei 40°:	<u>Restgase:</u> 1. 2,9 m-Mol Methan (Mol.Gew.=16,02; Trlpkts.-druck=88 mm) 2. 1,7 m-Mol Aethan (Mol-Gew.=30,12; Ts=-172°) 3. 0,9 m-Mol Aethylen 4. 1,6 m-Mol Propylen (Mol.Gew.=42,37)
Nach Einwirkung von Wasser auf das feste Reaktionsprodukt der CH_3J-Reaktion:	<u>Gase:</u> 1. 2,8 m-Mol Wasserstoff 2. 1,05 m-Mol Acetylen (Mol.Gew.=26,46; Ts= -81°) <u>Flüssige Produkte:</u> geringe Mengen von nicht identifizierten höheren ungesättigten Kohlenwasserstoffen. <u>Feste Produkte:</u> 1. Kohlenstoff 2. 13,6 m-Mol CsJ 3. 1,7 m-Mol CsOH Nach Ueberführung der Cs-Rückstände in das Chlorid: 15,3 m-Mol CsCl.

Diskussion

1. Wie nach der Theorie für den Umsatz einer die Metallatome in 1,2-Stellung enthaltenden metallorganischen Additionsverbindung mit CH_3J zu erwarten ist, findet man im Versuche Aethylen. Daneben tritt in grösserer Menge als dieses Propylen auf, das aus Aethylen und Methyl- oder anderen Radikalen, wie sie in den nachfolgend beschriebenen Nebenreaktionen auftreten, entstanden sein muss.
 2. Auffallend ist das bei der Reaktion mit Methyljodid entstandene Methan. Dieses entsteht nicht aus einer Reaktion von Methyljodid mit dem Cäsiumaddukt, sondern mit dem überschüssigen Cäsiummetall in einer Radikalreaktion. Schon STOCK¹⁸⁾ hatte gefunden, dass
- 18) A. STOCK, Ber. 54 (1921) 524.

bei der Reaktion zwischen Methylchlorid und Natrium neben Aethan auch Methan auftritt, das sich über das Methylradikal bildet, und folgenden Reaktionsmechanismus angeben:



In einer neueren Arbeit von COMSTOCK u. ROLLEFSON ¹⁹⁾ finden diese Autoren für die gleiche Reaktion bei Temperaturen von 420 - 485° teilweise fast gleiche Mengen Methan und Aethan, neben Wasserstoff, Kohlenstoff und Spuren von Aethylen. Das Cäsium vermag also nach unseren Beobachtungen zum Unterschied von Natrium schon bei Zimmertemperatur mit Methyljodid unter Bildung des Methylradikals zu reagieren, welches dann in Methan übergeht. Daneben reagiert das Cäsium mit Methyljodid auch noch in einer WURTZ'schen Reaktion, die über Radikale als Zwischenstufen zu Aethan führt.

3. Unerwartet ist ferner die Bildung von Acetylen bei der Einwirkung von Wasser. Es könnte etwa vermutet werden, dass sich aus Cäsium und Kohlenstoff das Carbid gebildet hatte; doch ist bekannt, dass sich nur das Lithium mit Kohlenstoff direkt unter Bildung des Carbids Li_2C_2 vereinigt, wogegen sich die anderen Alkalimetallcarbide nur auf indirektem Wege erhalten lassen, durch Einwirkung von Acetylen auf die freien Metalle. Es ist jedoch möglich, dass aus Radikalen, wie sie bei der Reaktion zwischen Methyljodid und Cäsium entstehen, z.B. CH_2J und dem Alkalimetall das Carbid entstand, welches mit Wasser unter Bildung von Acetylen reagierte.
4. Quantitative Schlüsse lassen sich aus dem Versuche nicht ziehen, da sich die Menge des nicht mit dem Aethylen umgesetzten Metalls nicht ermitteln lässt. Es bildet sich nämlich das CsJ sowohl durch Reaktion der Additionsverbindung als auch des freien Metalles mit CH_3J , sodass man aus seiner Menge nicht auf das verbundene Metall schliessen kann. Von dem gefundenen

19) A.H.COMSTOCK u. G.K.ROLLEFSON, J.chem.Phys. 19 (1951) 441.

Wasserstoff kann nicht gesagt werden, ob er der Reaktion von Cäsium mit Wasser entstammt oder einer der zahlreichen noch ablaufenden Nebenreaktionen.

3. Versuch in der Glasapparatur.

Versuchsbeschreibung.

Der Versuch verlief anfänglich genau gleich wie die beiden vorangegangenen Versuche. Das Aussehen des Reaktionsproduktes war dasselbe. Dieses wurde 25 Monate sich selbst überlassen und dann untersucht. Zuerst entfernte man die Restgase und analysierte sie. Das rotbraune Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf wie auf S. 19 beschrieben, zersetzt.

Die Reaktion mit dem Wasser trat sofort ein, und zwar reagierten zuerst nur die dem Wasser zunächst gelegenen Stellen, so dass sich eine scharfe Zone ausbildete, welche langsam durch das Rohr wanderte. Man hatte hier einen reinen Diffusionsprozess vor sich. Die Wassermoleküle diffundierten zur Wand und reagierten dort sofort ab.

In dem Masse, wie der Druck im Rohr durch die Zersetzungsgase zunahm, ging die Reaktion immer langsamer vor sich, da $D \propto \frac{1}{P}$. Nach einiger Zeit hatten sich zwei Zonen gebildet, so dass es aussah, als ob ein Ring durch das Rohr wanderte. Siehe photographische Aufnahme.



Gegen Ende der Umsetzung trat auch noch eine geringe Konvektion ein, erkennbar daran, dass die Reaktionszone oben unscharf wurde und weiter vorgerückt war, als unten. Nach einer Woche war alles klar gelöst.

Endlich wurden die durch die Zersetzung entstandenen Gase voneinander getrennt und analysiert, und in der zurückbleibenden Lösung das Cäsium bestimmt.

Zusammenfassung und Ergebnis

Angesetzt am 28.8.48	Aufgearbeitet am 28.9.50	Einwirkungsdauer 25 Monate
Ansatz:	18,1 m-g-Atom Cs; 8,8 m-Mol C_2H_4 Anfangsdruck = 550 mm	
Nach 25 Monaten:	<u>Restgas:</u> Enddruck = 108 mm Mol.Gew. = 38,18 Analyse: <u>71% Aethan; 29% Butan</u> d.h. Polymerisation Restgasmenge = 2,5 m-Mol C_2H_4 (umgerechnet auf C_2H_4) daraus Umsatz C_2H_4 = 6,3 m-Mol (= 8,8-2,5)	
Nach 8 Tagen Einwirkung von H_2O -Dampf auf das feste Produkt:	<u>Zersetzungsgase:</u> 1. 2,0 m-Mol Wasserstoff 2. 5,5 m-Mol Aethan Mol.Gew. 30,127; $T_s \approx -170^\circ$ <u>Flüssige Produkte:</u> Geringe Mengen von höheren Kohlenwasserstoffen, entspr. der Differenz von 0,8 m-Mol C_2H_4 (= 6,3-5,5)	

Bilanz

Der Wasserstoff entstammt der Reaktion von H_2O mit unverbrauchtem Cäsium, dessen Menge man aus dem gemessenen Wasserstoff berechnen kann. Daraus erhält man die Menge des gebundenen Cäsiums:

Gefunden 2,0 m-Mol H_2 , entspr. 4,0 m-g-Atom unverbrauchtes Cs.

Gebundenes Cs = 14,1 m-g-Atom (=18,1-4,0);

gebundenes C_2H_4 = 6,3 m-Mol.

$$Cs : C_2H_4 = 2,24 : 1$$

=====

Dieses Verhältnis liegt sicher etwas zu hoch, da zu wenig freier H_2 gefunden wurde, wie folgende Bilanz zeigt:

18,1 m-Mol Cs sollten 9,05 m-Mol H_2 ergeben.

Gefunden an H_2 : 1.) 2,0 m-Mol frei

+ 2.) 5,5 m-Mol gebunden im Aethan

Total = 7,5 m-Mol H_2

Fehlender H_2 : 1,55 m-Mol (= 9,05-7,5)

Dieser H_2 wurde wahrscheinlich zur Hydrierung der durch Polymerisation entstandenen höheren ungesättigten Kohlenwasserstoffe verbraucht.

Wichtig ist der Umstand, dass nur Aethan und kein Aethylen gefunden wurde. Es kann angenommen werden, dass sich das Aethan durch Hydrolyse aus dem festen Produkt gebildet hat. Hätte sich die Verbindung mit H_2O einfach unter Rückbildung des Aethylens zersetzt, so müsste dieses unter den Zersetzungsgasen sein; es würde zwar mit dem entstandenen H_2 zu Aethan aufhydriert, jedoch nur teilweise, da die Hydrierung mit Cäsium nach SCHMIDT, HILL u. KISTIAKOWSKY bei Zimmertemperatur nicht quantitativ verläuft. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass dem bei der Reaktion von Cäsium mit Aethylen entstehenden festen braunen Körper am ehesten die Formel $Cs_2C_2H_4$ zukommt, wie schon HACKSPILL annahm. Jedenfalls scheint danach ein Verhältnis $Cs:C_2H_4 = 1:1$ wenig wahrscheinlich zu sein.

4. Versuch in der Glasapparatur, in Hexan

Versuchsbeschreibung.

In diesem Versuch wurde das Metall in einem indifferenten Lösungsmittel, das mit Cäsium keine Reaktion eingeht, Hexan, durch Schütteln und Erwärmen möglichst gut verteilt, so dass die Reaktion zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase ablaufen konnte. Die Einfüllung des Hexans, die auf die gleiche Weise wie diejenige des Methyljodides durchgeführt wurde, geschah anschliessend an die Beschickung des mit 2 Zerschlagsventilen ausgerüsteten Reaktionsrohres mit Cäsium und Aethylen. Es wurde während 3 Wochen abwechselungsweise auf 40° erwärmt und geschüttelt, wobei sich ein schwarzes Produkt bildete. Die Aufarbeitung erfolgte nach 24 Monaten Stehenlassen. Nach dieser Zeit befand sich der grösste Teil des Cäsiums immer noch in seiner metallischen Form. Es hatte sich also wenig von der

Additionsverbindung gebildet. Die Restgase waren grossenteils in Hexan gelöst, von dem sie sich kaum ganz befreien liessen. Sie wurden zusammen mit dem Hexan auskondensiert und hierauf das schwarze Reaktionsprodukt im Reaktionsrohr mit Wasserdampf zersetzt. Dabei löste es sich im Wasser klar auf, ohne irgendwelche Rückstände zu hinterlassen.

Zusammenfassung und Ergebnis

Angesetzt am 30.11.48	Aufgearbeitet am 29.11.50	Einwirkungsdauer 24 Monate
Ansatz:	15,0 m-g-Atom Cs; 11,5 m-Mol C_2H_4	
Nach 24 Monaten, davon 3 Wochen unter Schütteln und Erwärmen auf 40° :	<u>Restgas:</u>	Menge und Mol-Gewicht nicht genau bestimmt, da Trennung vom Hexan nicht vollständig möglich war.
Nach Einwirkung von H_2O -Dampf auf das feste, schwarze Reaktionsprod.:	<u>Gase:</u>	1. 7,0 m-Mol Wasserstoff 2. 0,2-0,4 m-Mol <u>Aethan</u>
	<u>Flüssige Produkte:</u>	ca. 0,5 ccm gelbl. Öl, ungesättigt, Jodzahl = 113, Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5312$.
	<u>Ungesättigte höhere Kohlenwasserst.</u>	
	<u>Feste Produkte:</u> gelöst 15,0 m-Mol CsOH	

Eine Bilanz kann aus diesem Versuche nicht gezogen werden, da der grösste Teil des Aethylens zu höheren ungesättigten Kohlenwasserstoffen polymerisiert wurde, und sich ferner die Menge des Restgases nicht bestimmen liess.

Aus dem Versuche folgt, dass die Reaktion zwischen Cäsium und Aethylen in der flüssigen Phase vornehmlich unter Bildung von höheren ungesättigten Kohlenwasserstoffen verläuft.

Versuche in der Metallapparatur

1. Druckversuch

Nach der Zersetzung des Azides wurde das Aethylen in die Stahlretorte einkondensiert, ca. 15 atm. Beim Erwärmen auf 70° stieg der Druck auf 18 atm., um dann aber langsam zu fallen und nach 1 Tag auf 1 atm. gesunken zu sein. Eine Druckprobe mit einem indifferenten Gase ergab, dass der Apparat dicht war. Es erfolgte eine 2. Füllung mit Aethylen auf 13 atm. Wieder zeigte sich die gleiche Druckabnahme, jedoch ohne zu heizen. Die Druckabnahme konnte nur einen Grund haben: das Aethylen wurde polymerisiert unter Bildung flüssiger Produkte. Beim Öffnen des Autoklaven konnten tatsächlich ca. 2 ccm einer leichtbeweglichen, wasserhellen Flüssigkeit in einem vorgeschalteten U-Rohr auskondensiert werden. Die Rückstände im Druckapparat wurden mit Butanol zersetzt und die dabei entstandenen Gase untersucht.

Ansatz:	935 ccm od. 41,6 m-Mol C_2H_4 in 2 Füllungen	5,7 m-g-Atom Cs.
Druckverlauf:	1. Füllung: 15 atm. nach Erwärmen auf 70° in 12 Std. auf 0 atm. 2. Füllung: 13 atm. ohne Erwärmen in 24 Sdt. auf 0 atm.	
Reaktions- produkte d. Polymerisa- tion:	<u>Restgase:</u> 1. <u>Butan</u> ($T_s \sim -135^{\circ}$) 2. <u>Aethylen, Aethan</u> (nur qualit. Bestimmung) <u>Flüssige Produkte:</u> ca. 2 ccm wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit von scharfem Geruch. Reagiert nicht mit Natrium. Verbrennt mit russender Flamme. Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4300$ Dampfdruck: $p_s = 5 \text{ mm bei } -10^{\circ}$ $p_s = 10 \text{ mm bei } 0^{\circ}$ $p_s = 20 \text{ mm bei } 26^{\circ}$	

Nach Zersetzung der festen Rückstände im Autoklaven mit Butanol:	<u>Gase:</u>	1. 8,5 ccm <u>Wasserstoff</u>
		2. 8,5 ccm <u>Aethan od. Aethylen</u> (durch Verbrennung eudiometrisch gemessen)
	<u>Feste Produkte:</u>	1. <u>Kohlenstoff</u>
		2. Cäsiumrückstände
		3. Geringe Mengen eines weissen, nicht identifizierten Produktes.

2. Druckversuch.

Gleicher Verlauf wie 1. Versuch. Es wurde wieder zeitweise erwärmt, besonders am Anfang zur Einleitung der Polymerisation.

Ansatz: 4228 ccm od. 188 m-Mol C_2H_4 in 3 Füllungen. 10,0 m-g-Atom Cs.

Druckverlauf: 1. Füllung: 875 ccm $C_2H_4 \sim 21$ atm.

	Zeit	Temperatur	Druck
	0 Min.	20°	21 atm.
	25 "	79°	30 "
	40 "	84°	31 "
	55 "	86°	31 "
3 h	10 "	90°	14 "
3 h	40 "	100°	13 "
3 h	55 "	115°	12 "
4 h	10 "	115°	10 "
4 h	25 "	110°	8 "
4 h	25	100°	1 "

2. Füllung: 1341 ccm $C_2H_4 \sim 35$ atm.
Nach 20 h ohne Heizen wieder auf 0 atm.

3. Füllung: 2012 ccm $C_2H_4 \sim 51$ atm.

Zeit	Temperatur	Druck
0 Min.	20°	51 atm.
1 h 20 "	20°	49 atm.
3 h 20 "	20°	48 "
3 h 30 "	40°	51 "
4 h -	60°	59 "
4 h 30 "	62°	62 "
5 h -	64°	60,5"
5 h 30 "	68°	58 "
5 h 50 "	60°	52,5"
6 h -	60°	51 "
20 h -	20°	28 "
24 h -	20°	27,5"
69 h 30 "	20°	16 "
69 h 40 "	50°	21 "
71 h 30 "	56°	15 "
73 h -	56°	12 "
76 h 30 "	60°	0 "

Reaktionspro- Rostgase:

dukte der Po-
lymerisation:

1. Fraktion: Mol.Gew. = 58,71 } Butan
Ts = -135°
2. Fraktion: Mol.Gew. = 29,16 } 54% Aethan
Nach Absorption d. C₂H₄: } 46% Aethy-
Mol.Gew. = 30,22 len

Flüssige Produkte:

ca. 8,5 ccm wasserklare Flüssigkeit
wie in Versuch 1.

Dichte ~ 0,7

Siedeanalyse: 2 Siedebereiche.

Vorlauf bis 100°: stark ungesättigt.

1. Frakt. zw. 100°-120°: schwach unges.

2. Frakt. über 120°: schwach ungesättigt.

Feste Produkte:

1. Kohlenstoff

2. Cäsiumrückstände

3. Geringe Mengen eines weissen, nicht
identifizierten Produktes.

3. Druckversuch

Ansatz: 10566 ccm od. 0,47 Mol C_2H_4 ;

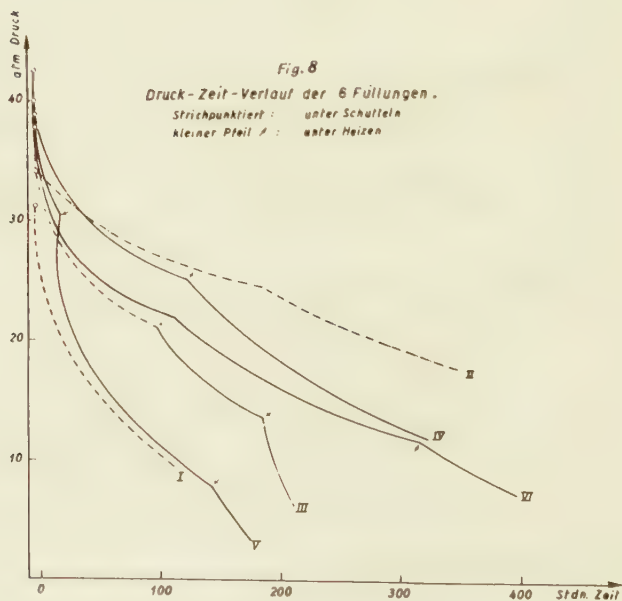
10,8 m-g-Atom
Cs

in 6 Füllungen:

1. Füllung	1332 ccm od.	31 atm.
2. "	1533 ccm "	34 "
3. "	1782 " "	38 "
4. "	1821 " "	39 "
5. "	1898 " "	40 "
6. "	2200 " "	42 "

Druckverlauf.

Fig. 8



Ergebnis des 3. Druckversuches.

Restgase: 1. Fraktion. Menge ca. 100 ccm

Mol.Gew. = 28,84

Nach Absorption des C_2H_4 :

Mol.Gew. = 30,06

60% Aethylen, 40% Aethan.

2. Fraktion. Menge ca. 31 ccm

Mol.Gew. = 58,20

Ts = -135°

Dampfdruck: 0 mm bei -95°

15 mm bei -78°

60 mm bei -56°

Keine Reaktion mit Bromwasser.

Keine Druckabnahme mit 87%iger

H_2SO_4 .

Butan

Flüssige Produkte:

Menge ca. 17 ccm. Wurde durch gewöhnliche Destillation in 2 Anteile zerlegt: tiefsiedender und hochsiedender Anteil.

a) Tiefsiedender Anteil.

1. Fraktion: Aus der Gasfraktionierkolonne bei 0° herausdestilliert.

ca. 0,2 ccm, stark ungesättigt.

Mol.Gew. = 85. Also C_6 -Kohlenwasserstoff.

Dampfdruck: 120 mm bei 0°

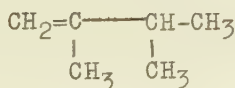
260 mm " 22°

520 mm " 40°

Mikrohydrierung: 7,5 mg nehmen 1,85 ccm H_2 auf; Berechnet f. Hexen: 2,02 ccm H_2 .

Es handelt sich um einen C_6 -Kohlenwasserstoff mit 1 Doppelbindung. Hexen hat einen beträchtlich tieferen Dampfdruck. Die Dampfdrucke sprechen deutlich für eine verzweigte Kette. Am wahrscheinlichsten:

2,3 - Dimethylbuten-1.



2. Fraktion: Hauptanteil, ca. 80% d. tiefsied. Anteiles.

Mol.Gew. = 112

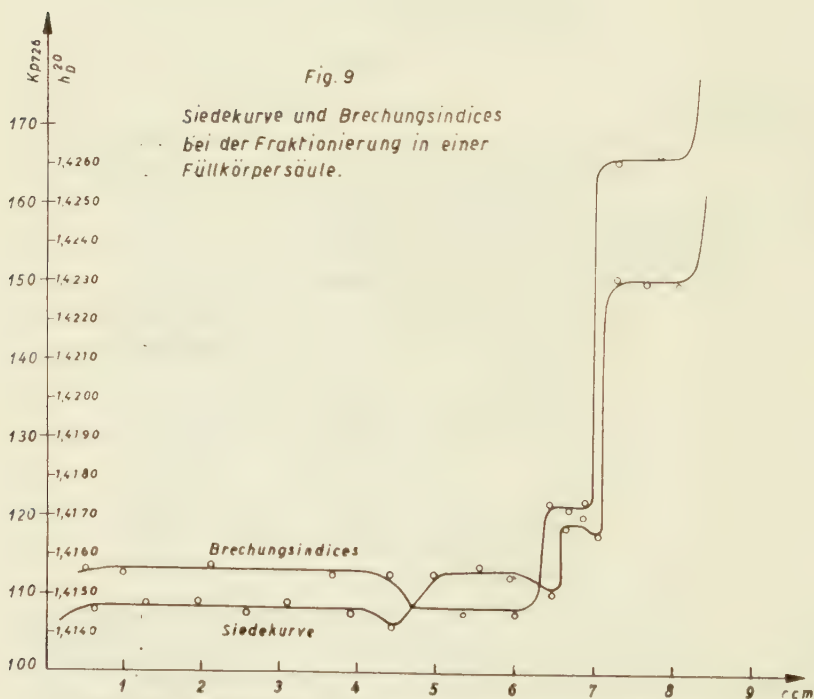
Siedepunkt $Kp_{760} = 114^{\circ}$

Mit sodaalkalischer $KMnO_4$ -Lösung
nur langsam Entfärbung.

Jedenfalls ein C₈-Kohlenwasserstoff,
der schon zu dem hochsiedenden Teil
gehört.

b) Hochsiedender Anteil:

Die Trennung in der Fraktionierkolonne ergab folgende
Siedekurve: (Fig. 9)



10 ccm des flüssigen Polymerisates ergaben bei der Destillation folgende Fraktionen:

1. Fraktion:

Menge ca. 4 ccm

Siedepunkt Kp_{760} (korr.) = 110 - 111°

Brechungsindex n_D^{20} = 1,4155

Molekulargewicht = 115, 108, 105 (3 Best.)

Elementaranalyse: H = 14,06%; C = 84,82%

(berechnet für C_8H_{16} H = 14,38%; C = 85,62%)

Mikrohydrierung: 34,5 mg nahmen 6,43 ccm H_2 auf

(berechnet für C_8H_{16} : 6,87 ccm H_2)

Dampfdrucke: 9 mm bei 0°

19 mm bei 16°.

Reaktion mit sodaalkalischer $KMnO_4$ -Lösung: sofortige Entfärbung.

Diese 1. Fraktion ist identisch mit der 2. Fraktion des tiefsiedenden Anteils. Aus den gefundenen Werten für Mol.-Gewicht, Brechungsindex und Siedepunkt ergibt sich, dass es sich um einen C_8 -Kohlenwasserstoff handelt. Die Mikrohydrierung ergab 1 Doppelbindung. Durch Vergleich von Siedepunkt und Brechungsindex mit den tabellierten Werten bei EGLOFF findet man, dass es sich nicht um ein normales Octen, sondern um eine verzweigte Kette, also ein Isoocten handeln muss. Da man in dem tiefsiedenden Anteil im Dimethylbuten bereits einen verzweigten Kohlenwasserstoff nachgewiesen hat, kann das Auftreten eines verzweigten Octens als weiterer Schritt in der Polymerisation wohl erwartet werden. Die gefundenen Werte deuten auf ein:

Dimethylhexen od. Trimethylpenten.

2. Fraktion:

Menge ca. 2 ccm

Siedepunkt Kp_{760} (korr.) = 114 - 115°

Brechungsindex n_D^{20} = 1,4146

Molekulargewicht = 115 ± 5

Elementaranalyse: H = 14,40%; C = 84,80%

(berechnet für C_8H_{16} H = 14,38%; C = 85,62%)

Mikrohydrierung: 20,0 mg nahmen 3,85 ccm H_2 auf

(berechnet für C_8H_{16} : 4,00 ccm H_2)

Reaktion mit sodaalkalischer $KMnO_4$ -Lösung:

sofortige Entfärbung.

Auch hier muss es sich wieder um einen C_8 -Kohlenwasserstoff mit 1 Doppelbindung handeln, wie man aus Mol.-Gewicht und Mikrohydrierung entnehmen kann. Siedepunkt und Brechungsindex deuten auch bei dieser Fraktion auf ein Dimethylhexen oder Trimethylpenten, so dass man annehmen könnte, diese Fraktion sei identisch mit der 1. Fraktion. Die Siedekurve lässt aber zwei deutliche Siedebereiche bei 108° (726 mm) und $112-113^\circ$ erkennen, und auch die Kurve für den Brechungsindex weist einen Sprung auf, und zwar nach niederen Werten. Es kann also angenommen werden, dass es sich bei diesen 2 Fraktionen um 2 isomere Isooctene handelt. Eindeutige Schlüsse darüber, ob hier wirklich 2 isomere Isooctene vorliegen und um welche Isomeren es sich handelt, könnten aus dem Ultrarotspektrum gezogen werden. Eventuell liesse sich die Lage der Doppelbindung aus einem Ozonabbau festlegen, wozu jedoch das restliche Material nicht ausreichte.

3. Fraktion:

Menge ca. 1 com

Siedepunkt Kp_{760} (korr.) = $150 - 160^\circ$.

Brechungsindex n_D^{20} = 1,4262

Molekulargewicht = 137 ± 6

Mikrohydrierung: 25,5 mg nahmen 4,00 ccm H_2 auf
(berechnet für $C_{10}H_{20}$: 4,08 ccm H_2)

Elementaranalyse: H = 14,61%; C = 85,61%

(berechnet für $C_{10}H_{20}$: H = 14,38%; C = 85,62%)

Reaktion mit sodaalkalischer $KMnO_4$ -Lösung: langsame
Entfärbung.

Diese Fraktion besteht also aus einem C_{10} -Kohlenwasserstoff mit 1 Doppelbindung, oder einem Isomerengemisch von Decen.

4. Der Rest sind höher siedende Anteile, die nicht getrennt werden konnten.

Feste Produkte.

Im Rückstand wurde wieder Kohlenstoff gefunden.

Zusammenfassung.

Es wurden 10505 com Aethylen mit 1,43 g Cäsium umgesetzt, wobei das Gas polymerisierte. Als Reaktionsprodukte erhielt man (Ausbeute bezogen auf Aethylen):

1. 40	ccm Aethylen od.	0,4%	] Gase
2. 60	" Aethan "	0,6%	
3. 31	" Butan "	0,3%	
4. 0,2	" Isohexen "	ca. 1%	] Flüssigkeiten
5. 13	" Isomerengemisch von Isoocten,	ca. 72%	
6. 1,5	" Decen "	ca. 9%	
7. 2,5	" über 150° Siedende,	ca. 13,5%	
8.	Kohlenstoff, ca. 3%		

Von dem angesetztten Aethylen wurden also fast 99% polymerisiert. Der Cäsiumkatalysator war hiernach noch nicht erschöpft; es hätten sicher noch weitere Füllungen mit Aethylen vorgenommen werden können.

Das hervorstechendste Merkmal dieser Analyse ist der Befund, dass nur Verbindungen mit gerader C-Zahl gefunden werden. Sie entsprechen alle ausser Aethan und Butan der Formel C_nH_{2n} . Man hat den lückenlosen Aufbau vom Anfangsglied bis zur Verbindung mit 10 C-Atomen vor sich. Daraus kann man sich ein Bild über den Mechanismus der Polymerisation machen:

Zuerst entsteht aus 2 Molekülen durch Dimerisation und Hydrierung Butan. Beim nächsten Schritt verzweigt sich die Kette. Das ist thermodynamisch zu erwarten, da die verzweigten Ketten durch eine grössere freie Bildungsenthalpie gegenüber den unverzweigten ausgezeichnet sind. Der zur Hydrierung verbrauchte Wasserstoff stammt wahrscheinlich aus Aethylen, das teilweise zu Kohlenstoff reduziert wurde.

Versuche, die von anderen Autoren über die Aethylenpolymerisation durchgeführt worden sind, ergaben meist bei Drucken zwischen 50 u. 250 atm. und Temperaturen bis 500° mit Katalysatoren wie Borfluorid, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Aluminiumoxyd, Phosphorsäure, Nickel etc. Gemische von Olefinen, Paraffinen, Aromaten und Naphtenen, meist in schlechten Ausbeuten und langen Reaktionszeiten. Im Cäsium hat man im Gegensatz zu diesen bereits bekannten und teilweise technisch verwendeten Katalysatoren einen Katalysator vor sich, der ziemlich selektiv, nämlich auf die Bildung von Isooctenen hin wirkt.

Zur Frage der Kettenverzweigung kann erwähnt werden, dass auch bei anderen Arbeiten solche Ketten (z.B. Isohe-

xan) gefunden wurden 20). JPATIEFF 21) isolierte bei einer Polymerisation bei 300° und 60 atm. Isobutan, welches unter bestimmten Bedingungen aus Buten-1 oder Buten-2 und nachfolgender Hydrierung entstehen kann. Wir haben also analog diesen Fällen bei der mit Cäsium katalysierten Äthylenpolymerisation keine reine Isopolymerisation, sondern eine sog. Verbundpolymerisation vor uns, bei welcher man neben einer normalen Polymerisationsreaktion noch chemische Umsetzungen beobachtet, die in einer Umwandlung der betreffenden monomeren Verbindung oder ihren niederen Polymeren durch Dehydrierung, Hydrierung, Alkylierung, Isomerisierung usw. besteht. Natürlich unterscheidet sich die durch Alkalimetall katalysierte Polymerisation in ihrem Mechanismus grundsätzlich von den erwähnten Polymerisationen mit Borfluorid, Aluminiumchlorid, Phosphorsäure usw. Diesen liegt ein Carboniumionen-Mechanismus zugrunde - sie werden in der Literatur als "FRIEDEL-CRAFTS-Katalyse" oder auch als "Säurekatalyse" bezeichnet - während die durch Alkalimetall katalysierten nach einem Carbanionen-Mechanismus verlaufen, wie weiter unten noch beschrieben wird.

20) H. BREDERECK, G. LEHMANN, C. SCHOENFELD, E. FRITZSCHE: Ber. 72 (1939) 1414.

21) V.N. JPATIEFF: Ber. 36 (1903) 2008.

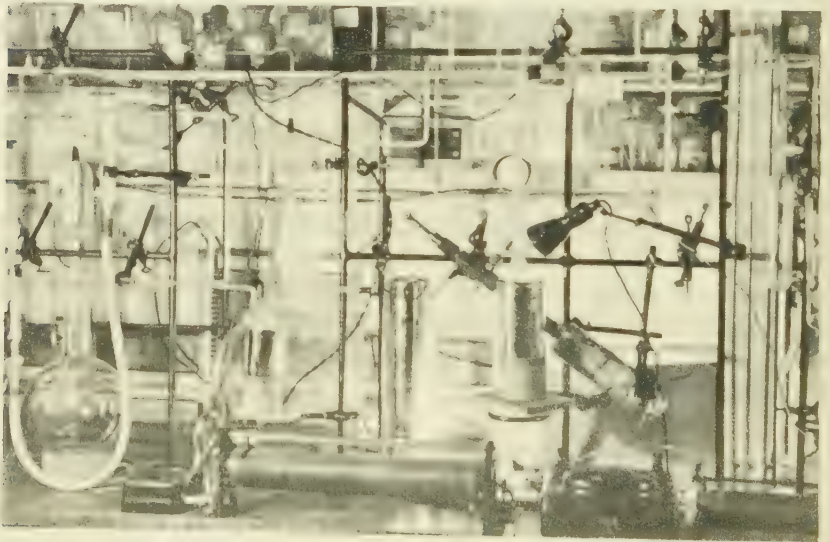
Reaktion von Rubidium mit Aethylen.

Die Umsetzung geschah auf die gleiche Art wie bei Cäsium. Es war keine Reaktion zu erkennen. Nach 2 Jahren erst war das Metall an wenigen Stellen eben erkennbar grau angelaufen, im übrigen aber blank geblieben.

Angesetzt am 21.9.48	Aufgearbeitet am 20.6.51.	Einwirkungsdauer 33 Monate
Ansatz:	19,0 m-g-Atom Rb;	5,6 m-Mol C_2H_4
Nach 34 Monaten	<u>Restgas:</u> Voll kondensierbar. <u>Mol.Gew. = 28,21</u> d.h. keine od. nur ganz schwache Polymerisation, da reines Aethylen ein Mol.-Gewicht von 28,052 hat.	

Das feste Produkt wurde nicht untersucht, da sich das Rubidium nicht wesentlich verändert hatte.

Folgerung: Dieses Ergebnis macht den aus den Cäsiumversuchen sich ergebenden und im folgenden näher beschriebenen Zusammenhang zwischen der Additionsfähigkeit und Polymerisationswirkung von Alkalimetall deutlich. Das Rubidium bildet mit Aethylen keine Additionsverbindung, und wohl als Folge davon lässt sich Aethylen mit Rubidium nicht polymerisieren. Ferner ergibt sich daraus der Zusammenhang mit der Hydrierungstheorie von WILLSTAETTER: Rubidium vermag auch die Aethylenhydrierung nicht oder nur ganz schwach zu katalysieren.



Gesamtansicht der Apparatur

G. ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion zwischen Cäsium und Aethylen wurde untersucht einerseits bei vermindertem Druck in einer Glasapparatur, andererseits bei erhöhtem Druck in einer Metallapparatur. Dabei zeigte sich ein deutlicher Unterschied in den beiden Versuchsreihen:

Die Glasversuche lieferten relativ wenige, einfache Produkte. Sie führten hauptsächlich zu einem rotbraunen Körper, wie er schon von HACKSPILL gefunden wurde und bei Umsetzung mit Wasser Aethan und Cäsiumhydroxyd lieferte. Daneben traten geringe Mengen von höheren Kohlenwasserstoffen auf, die aus dem Aethylen in einer Polymerisationsreaktion entstanden sein mussten. Schon das Restgas liess eine geringe Polymerisation erkennen, da es Butan enthielt. Die restliche Menge Aethylen war zu Aethan hydriert worden, so dass sich im Restgas kein Aethylen mehr befand. Wasserstoff trat bei den Reaktionen nie auf, was beweist, dass das Metall an die Doppelbindung addiert wurde und keine Substitution erfolgte. Die Druckversuche ergaben ein deutliches Hervortreten der Polymerisation. Hauptprodukt waren flüssige Kohlenwasserstoffe, vorwiegend Octene und Decene. Der rotbraune Körper hatte sich wohl auch hier gebildet und wirkte wahrscheinlich als Katalysator, konnte aber in der verschlossenen Metallapparatur natürlich nicht direkt beobachtet werden. Die Einwirkung von Wasserdampf erzeugte wieder Aethan. Wasserstoff wurde unter den Reaktionsprodukten nicht gefunden; dies beweist, dass keine Substitution durch das Metall erfolgt sein konnte. Dieses hatte sich vielmehr wie in den Versuchen in der Glasapparatur an die Doppelbindung angelagert.

Eine Hauptaufgabe der vorliegenden Untersuchung bestand an sich darin, die stöchiometrische Zusammensetzung des rotbraunen Körpers zu ermitteln. Da die Umsätze zwischen Cäsium und Aethylen auch bei einem Ueberschuss an Aethylen nie quantitativ waren, musste versucht werden, das stöchiometrische Verhältnis indirekt zu ermitteln. HACK-

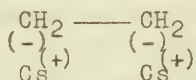
SPILL, dessen Versuche auch nie quantitativ verliefen (er fand bei der Reaktion mit H_2O immer H_2 , also war noch freies Cäsium vorhanden), berücksichtigte bei der Festlegung des stöchiometrischen Verhältnisses das überschüssige Metall nicht, weshalb seine Formel $C_2H_4Cs_2$ reichlich hypothetisch war. Wir konnten den bei der Zersetzung mit Wasser frei entstandenen Wasserstoff quantitativ messen und erhielten so eine Vorstellung von der unverbrauchten Metallmenge. So gelangte man zu einem Verhältnis von 2,24 Grammatomen Cäsium zu 1 Mol Aethylen, das jedoch sicher zu hoch liegt, da ein Teil des entstandenen Wasserstoffes zur Hydrierung der durch die Polymerisation entstandenen geringen Mengen von höheren Kohlenwasserstoffen verbraucht wurde. Der Analysenwert für das gebundene Cäsium ist demnach zu hoch. Bei der Umsetzung der metallorganischen Verbindungen mit Methyljodid wurde Aethylen gefunden, wie es für eine Additionsverbindung $Cs_2C_2H_4$ zu erwarten ist. Auch der Befund, dass bei der Umsetzung mit Wasser nur Aethan entstand, spricht dafür, dass die Verbindung 2 Atome Metall enthielt, welche bei der Hydrolyse durch 2 H-Atome ersetzt wurden.

Nach diesen Befunden muss es als wahrscheinlich, jedoch nicht als streng bewiesen gelten, dass dem rotbraunen Körper die Formel $C_2H_4Cs_2$ zukommt, wie schon HACKSPILL annahm. Ein eindeutiger Schluss auf die Zusammensetzung liesse sich erst dann ziehen, wenn man die Reaktion quantitativ durchführen könnte, was vielleicht in flüssigem Ammoniak zu erreichen wäre.

Die Addition des Alkalimetalles wird unter Abgabe seines Valenzelektrons an das Elektronensystem der Doppelbindung vor sich gehen, was beim Cäsium mit seiner niedrigen Ionisationsspannung besonders gut möglich ist. Eine exakte Erklärung bedarf also einer Berücksichtigung der polaren Unterschiede, welche durch die Quantentheorie vermittelt wird. Die Verbindung wird das Alkalimetall in stark polarer Bindung enthalten. Ueber die Art der Bindung bei den aromatischen Additionsverbindungen, die gut untersucht sind, besteht nach E. HUECKEL ²²⁾ noch Unklarheit. Man

22) W. HUECKEL, Teoret. Grundl. d. org. Chemie, Bd. I, p. 482 (1944).

muss eine heteropolare Struktur der Verbindungen annehmen, wobei es jedoch zweifelhaft ist, ob man sie als Salze auffassen darf. Es ist möglich, dass der Uebergang des Valenzelektrons des Alkalimetalls auf das Molekül nur stattfindet, solange die Alkalimetalle in der Nähe sind, und dass die Alkaliatome als Atome und nicht als Ionen sich wieder abspalten können. Man muss also die Additionsverbindung etwa mit folgendem Formelbild wiedergeben:



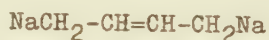
Nach E. MUELLER ²³⁾ verläuft die Aufnahme des Metalls nach einem atomaren Additionsschema, wobei die Spins der entkoppelten Elektronen sich mit den Spins der Alkalimetallatome unter Bildung des Additionsproduktes absättigen. Das Di-Metall-Addukt hat danach Salzcharakter.

Das Auftreten von Aethan bei der Reaktion der Additionsverbindung mit Wasser stimmt überein mit der eingangs erwähnten Hydrierungstheorie von WILLSTAETTER, wonach bei der katalysierten Hydrierung nicht der atomare Wasserstoff, sondern Alkalimetalle an die Doppelbindung addiert werden, worauf die Metallverbindung eine Hydrolyse erleidet. Die Eignung eines Metalls als Hydrierungskatalysator geht parallel seiner Additionsfähigkeit an die Doppelbindung. Die Versuche ergaben, dass Cäsium an die Aethylenbindung angelagert wird und auch hydriert, wogegen Rubidium, welches nach SCHMIDT bei der Aethylenhydrierung nur eine ganz schwache Aktivität zeigt, kaum oder nur ganz schwach mit Aethylen reagiert. Das auffallendste Ergebnis dieser Untersuchung ist wohl das, dass die einfache Doppelbindung des Aethylens bei Zugabe von metallischem Cäsium polymerisiert wird. Bis anhin wurde angenommen, dass nur Systeme mit konjugierten Doppelbindungen, wie z.B. Butadien und Isopren oder ungesättigte Aromaten, wie Styrol mit Alkalimetallen zur Polymerisation gebracht werden können, und es wurde auch nie eine Polymerisation bei einer einzelnen aliphatischen Doppelbindung mit Alkalimetall beobachtet. Cäsium oder die Cäsium Aethylenverbindung erwiesen sich demgegen-

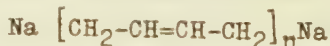
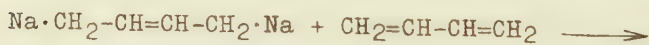
23) E. MUELLER, Neue Anschauungen der Org. Ch. p. 111.

über als gute Katalysatoren für die Aethylenpolymerisation, die noch den technisch wichtigen Vorteil haben, selektiv zu wirken. Es bildeten sich ausschliesslich Paraffine und Olefine, und zwar bei Drucken bis zu 40 atm. hauptsächlich (zu ca. 75%) Isooctene. Dass dabei nur Kohlenwasserstoffe mit gerader Kohlenstoffzahl gefunden wurden, könnte zur Vermutung führen, dass hier ein Reaktionsmechanismus vorliegt, wie ihn ZIEGLER²⁴⁾ für die mit Natrium oder organischen Natriumverbindungen katalysierte Butadien-Polymerisation annimmt. Die Polymerisation von Butadien und Isopren mit metallischem Natrium verläuft sowohl mit gasförmigen als auch mit flüssigen bzw. gelösten Monomeren heterogen an der Oberfläche des Katalysators bzw. in der Schicht des Polymerisates, die nach Einsetzen der Reaktion den Katalysator bedeckt.

Nach ZIEGLER entsteht als erste Phase bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf Butadien und andere Diene durch 1-4-Addition ein Metalladdukt, z.B.



Die weitere Reaktion soll dann durch Einlagerung weiterer Butadien-Moleküle zwischen die Alkali-Atome und den Kohlenwasserstoffrest erfolgen:



Man hat also eine Kettenreaktion in Form einer fortgesetzten "metallorganischen Synthese", wie ZIEGLER es ausdrückt und keine echt katalysierte Reaktion vor sich. Bei der Einwirkung von Lithium auf Dimethylbutadien konnten die einzelnen niedermolekularen Produkte leicht nachgewiesen werden; bei Natrium und Butadien, wo der Wachstumsprozess rasch verläuft, war das nicht möglich.

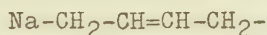
Die Theorie von ZIEGLER erfuhr vielfache Kritik. Die isolierten Zwischenprodukte waren bei grossem Ueberschuss des Katalysators und kleiner Konzentration des Monomeren

24) K. ZIEGLER, Ber. 61 (1928) 253;

A. 473, 57 (1928), 511, (1934) 45, 64.

nachgewiesen worden, also unter Bedingungen, die extrem günstig für die Bildung dieser Zwischenprodukte sind. Nach SCHULZ ²⁵⁾ kann man diesen Mechanismus nicht ohne weiteres auch für diejenigen Polymerisationen als bewiesen ansehen, bei denen nur geringe Mengen Beschleuniger im Verhältnis zur Substratmenge angewandt werden und demzufolge hochmolekulare Produkte entstehen. BOLLAND ²⁶⁾ führt als Hauptargument gegen die Theorie ZIEGLERS an, dass es ihm beim Studium der Polymerisation von Isopren mit Natrium nie gelungen ist, auch nur Spuren gelösten Alkalimetalls in seinen Polymerisaten nachzuweisen, und dass keinerlei Abnahme des Katalysators stattgefunden habe.

Diese Autoren vertreten denn entgegen der Ansicht von ZIEGLER eine Radikaltheorie. Als Primärprozess wird die halbseitige Addition des Alkalimetalls an den ungesättigten Kohlenwasserstoff unter Bildung eines Radikals angenommen, welches als Keim einer sogenannten Radikalkette fungiert und an der Na-Oberfläche adsorbiert ist:



Die Reaktion soll rasch durch sehr viele Butadienmoleküle hindurch bis zum Kettenabbruch laufen. Bei der Desorption des Polymeren wird die Natrium-Kohlenstoffbindung gelöst. Dadurch würde klar, dass das Polymere, wenn es vom Katalysator getrennt ist, kein Natrium enthält, und dass eine kleine Menge Natrium genügt, um viel Butadien zu polymerisieren. Zwischen dem erwähnten Radikalketten-Mechanismus und den Befunden von ZIEGLER braucht kein Widerspruch zu bestehen. Eine kinetische Untersuchung der Butadienpolymerisation von MAMONTOVA, ABKIN u. MEDVEDEW ^{27,28)} hat ergeben, dass die Reaktion nach einem Kettenmechanismus verläuft, wobei die Keimbildung an der Wand aus adsorbierten Molekülen des Katalysators am Dien, das Wachstum in der

25) G.V. SCHULZ, Fortschritte d. Chemie, Physik u. Technik d. makromolekularen Stoffe, München u. Berlin 1939, p.46.

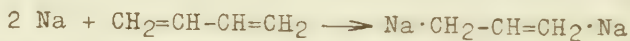
26) BOLLAND, Proc. Roy. Soc., Ser. A 178, 24-42 (1942).

27) A. ABKIN, S. MEDVEDEW: Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 286; Zbl. 1940, I, 691.

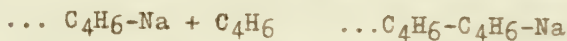
28) MAMONTOVA, A. ABKIN, S. MEDVEDEW: Acta phys. Chim. URSS 12 (1940) 269.

Lösung verläuft. Der Kettenabbruch erfolgt unter Regeneration des Katalysators an der Wand zwischen aktivem Polymerisat und Butadien, in Lösung durch monomolekulare Abspaltung.

Selbst ZIEGLER 29) hat darauf hingewiesen, dass es Butadienpolymerisationen gibt, bei denen sich eine stufenweise Addition des Kohlenwasserstoffes nicht nachweisen lässt, und der Katalysator nicht nachweisbar verändert wird. Aber auch diese Reaktionen passen in das ZIEGLER'sche Schema 29), wenn man annimmt, dass die Primärreaktionen



viel langsamer verlaufen als die Wachstumsreaktionen



Daher läuft die Reaktion mit den ersten gebildeten Spuren des Additionsproduktes sofort mit grosser Geschwindigkeit weiter, und das ganze Dien ist polymerisiert, bevor merkliche Mengen des Katalysators verbraucht sind.

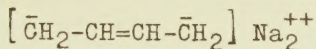
Es braucht auch nicht unbedingt angenommen zu werden, die Reaktionsprodukte müssten auf jeden Fall hochmolekulare Alkaliverbindungen vom Typ $\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_6)_n\text{Na}$ sein. Für diese Substanzen ist besonders die Fähigkeit typisch, dass ihre aktiven Stellen durch Nebenreaktionen verloren gehen, oder dass sie in Berührung mit Kohlenwasserstoffen Metallatome gegen Wasserstoff austauschen. Der Polymerisationsprozess wird daher nicht nur aus Mangel an Diolefin, sondern auch durch Uebergang des organisch gebundenen Natriums vom wachsenden Molekül auf ein Nachbarmolekül zum Stillstand kommen können. Es kann inmitten der Polymerisationskette ein neuer Reaktionskeim entstehen, aus welchem eine Ketten-Verzweigung wachsen kann.

Nach EISTERT 30) wird das Butadien durch das Alkalimetall polarisiert, wobei ein Kohlenwasserstoffanion oder Carbanion entsteht. Das Alkali-Kation tritt nicht in Atombindung mit dem Butadien, sondern bleibt kationischer

29) K. ZIEGLER, Handbuch d. Katalyse, hrg. v. G.M.SCHWAB, Bd. VII, p. 119.

30) B. EISTERT, Tautomerie u. Mesomerie, p. 108, Sttg. 1938.

Partner auch für das neue höhermolekulare Carbanion, welches infolge seines einsamen Elektronen-Paares wieder polarisierend auf ein weiteres Molekül Butadien wirkt:



Diese modifizierte Darstellung des ZIEGLER'schen Schemas des Carbanionen-Mechanismus benötigt nicht das Wandern des Metalles, denn in Jonen ist das Metall überhaupt nicht gebunden.

Wir können sicher diesen metallorganischen Kettenmechanismus von ZIEGLER oder die Modifikation von EISTERT auch auf unseren Fall der Aethylenpolymerisation durch Cäsium übertragen, in Uebereinstimmung mit den gefundenen Versuchsergebnissen. Das Cäsium vermag als einziges Alkalimetall infolge seiner kleinen Ionisierungsspannung die Doppelbindung des freien Aethylens zu polarisieren, womit die Primärreaktion für eine nachfolgende Polymerisation eingeleitet ist. In der isolierten Cäsium-Aethylenverbindung haben wir das Primärprodukt oder den eigentlichen Katalysator vor uns, in den analysierten Kohlenwasserstoffen die als nachfolgende Wachstumsschritte zu erwartenden Produkte, wobei allerdings noch Hydrierungs- und Isomerisierungsreaktionen dazu kommen. Dass das Rubidium mit Aethylen keine Additionsverbindung bildet und dieses daher auch nicht zu polymerisieren vermag, steht in vollem Einklang mit dieser Ansicht.

LEBENS LAUF

Heimatberechtigt in Balm b. Messen (SO), wurde ich am 11. Juni 1922 in Biberist als Sohn von Dr. Hans und Maria Mollet-Koeninger geboren. Nach Besuch der Primarschule in Biberist und des Gymnasiums in Solothurn erhielt ich 1941 das Maturitätszeugnis Typus A. Im Wintersemester 1941/42 immatrikulierte ich mich an der hiesigen Universität zum Studium der Chemie. Nach mehrfachem Unterbruch infolge Militärdienst und Krankheit wählte ich im Januar 1947 Physikalische Chemie als Hauptfach. Bis zum Winter 1947 arbeitete ich unter Herrn Prof. von Halban, um dann unter Herrn Prof. Clusius die vorliegende Arbeit in Angriff zu nehmen.

Fachvorlesungen hörte ich vor allem bei den Herren Prof. K. Clusius, R. Fueter, H.v.Halban, P.Karrer, E.Meyer, P. Niggli, P. Scherrer, H. Schmid, G. Schwarzenbach, H. Staub, G. Wentzel, R. Wizinger, M. Viscontini und Herrn Dr. K. Wieland.

